

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**INCREMENTO EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE ZnS MEDIANTE LA INCORPORACIÓN
DE rGO POR QUÍMICA VERDE**

POR

GERARDO FLORES JERÓNIMO

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

JULIO, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**INCREMENTO EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE ZnS MEDIANTE LA INCORPORACIÓN
DE rGO POR QUÍMICA VERDE**

POR

GERARDO FLORES JERÓNIMO

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

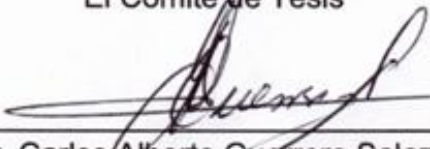
SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO


JULIO DE 2019


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que el trabajo titulado *Incremento en la actividad fotocatalítica de nanopartículas de ZnS mediante la incorporación de rGO por química verde* realizado por el estudiante Gerardo Flores Jerónimo, con número de matrícula 1384760, sea aceptado para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Nanotecnología.

El Comité de Tesis


Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar
Director


Dr. Virgilio Ángel González González
Revisor


Dr. Tomás Lozano Ramírez
Revisor

Vo. Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Julio de 2019

*“Estudia mucho lo que sea de interés para ti y hazlo de la forma más
indisciplinada, irreverente y original posible.”*

Richard Phillips Feynman

DEDICATORIA

A mi abuelita Adalberta Reyes Soto

A mis padres y primeros maestros: Rigoberto Vicente Flores Reyes y
Leonor Jerónimo Ascencio.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y mi hermano, por el apoyo incondicional que me han brindado siempre en todas las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida. No puedo expresar en un párrafo la gratitud que siento por todo lo que me han dado y enseñado en vida.

Al Dr. Carlos Alberto Guerrero Salazar, por el apoyo y la confianza depositada en mi persona para la realización y culminación del presente proyecto de investigación.

Al Dr. Francisco Zavala García, por las facilidades brindadas para la recolección de hojas de neem en la Facultad de Agronomía Unidad Académica Marín de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

A los doctores Azael Martínez de la Cruz y Leonardo Chávez Guerrero por su valiosa ayuda en las partes de fotocátalisis y microscopía, respectivamente, de esta investigación.

A los ingenieros Juan Cabello López y Arturo Alejandro Muñiz Ovalle, por su amistad y los buenos momentos que pasamos durante nuestra formación como profesionistas.

A mis compañeros de Túnel TOC, por la convivencia y el tiempo que pasamos haciendo música los fines de semana.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	VII
RESUMEN.....	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 ANTECEDENTES	2
1.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAOs)	6
1.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	8
1.4 SULFURO DE ZINC	11
1.5 ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (rGO) Y SU INCORPORACIÓN A PARTÍCULAS DE ZnS PARA AUMENTAR SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	13
1.6 SÍNTESIS DE GO POR EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA Y SU REDUCCIÓN MEDIANTE QUÍMICA VERDE	16
1.7 HIPÓTESIS	22
1.8 OBJETIVOS	23
1.8.1 OBJETIVO GENERAL.....	23
1.8.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
CAPÍTULO 2. MATERIALES, EQUIPO Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	24
2.1 SÍNTESIS DE ALÓTROPOS DE CARBONO	24

2.1.1 SÍNTESIS DE GO POR EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	24
2.1.2 REDUCCIÓN DE GO MEDIANTE EL EXTRACTO DE HOJA DE NEEM	25
2.1.3 CARACTERIZACIÓN DE GRAFITO, GO y rGO MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE INFRAROJO	26
2.1.4 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE GO y rGO MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA RAMAN	26
2.2 SÍNTESIS DE COMPÓSITOS ZnS-rGO	27
2.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE MATERIALES	28
2.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO.....	28
2.3.2 CARACTERIZACIÓN DE rGO y ZnS-rGO MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)	28
2.3.3 CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL BET	29
2.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE MATERIALES	29
2.4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	29
2.5 COMPOSICIÓN QUÍMICA	29
2.5.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA. ANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDAX)	29
2.6 PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS	30
2.6.1 CURVA DE CALIBRACIÓN.....	30
2.6.2 REACTOR FOTOCATALÍTICO	31

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GO Y rGO	34
3.1.1 EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL GRAFITO	34
3.1.2 OBTENCIÓN DEL EXTRACTO ACUOSO DE NEEM	35
3.1.3 REDUCCIÓN DE GO CON EXTRACTO ACUOSO DE HOJAS DE NEEM.....	37
3.1.4 CARACTERIZACIÓN DE GO Y rGO.....	38
3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS ZnS-rGO	48
3.3 PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS CON ZnS Y ZnS-rGO	61
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	67
4.1 CONCLUSIONES.....	67
4.2 RECOMENDACIONES	68
REFERENCIAS	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Disponibilidad histórica de agua potable en México y proyección para el año 2030.	3
Figura 1.2 Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)	7
Figura 1.3 Mecanismo de fotocátalisis en una partícula semiconductor	9
Figura 1.4 Alótropos del sulfuro de zinc (a) blenda o esfalerita y (b) wurzita . .	13
Figura 1.5 (a) Estructura atómica del grafito y (b) una lámina de grafeno exfoliado.	14
Figura 1.6 Configuración experimental y representación esquemática de la exfoliación electroquímica del grafito	17
Figura 1.7 Expansión de capas de grafito por inserción de especies iónicas .	18
Figura 1.8 Estructura molecular de la rodamina B.	22
Figura 2.1 Reactor fotocatalítico tipo Batch.	32
Figura 3.1 Arreglo experimental para la exfoliación electroquímica del grafito.	34
Figura 3.2 (a) Dispersión de GO tras 10min de exfoliación electroquímica. (b) Separación de partículas de GO por filtrado al vacío. (c) Lámina de GO tras secado a 60°C. (d) Polvo de GO tras pulverizar en mortero de ágata.	35
Figura 3.3 (a) Hojas de neem recién recolectadas, (b) hojas de neem después de 3 días de secado a 60°C, (c) hojas de neem pulverizadas en licuadora y (d) extracto acuoso de neem (0.05g/mL)	36
Figura 3.4 Obtención de extracto acuoso de neem por calentamiento.	37

Figura 3.5 (a) Extracto de neem 0.05g/mL. (b) 100mg de GO en dispersión acuosa con extracto de neem. (c) Separación de rGO mediante lavado con agua desionizada y centrifugación.....	38
Figura 3.6 Patrones de difracción de rayos X en polvo de Grafito, GO y rGO.	39
Figura 3.7 Espectros ATR del grafito, GO y rGO.	42
Figura 3.8 Espectros Raman y relación I_D / I_G de grafito, GO y rGO	45
Figura 3.9 Imágenes de SEM de (a) grafito, (b) GO, (c) rGO_40 y (d) rGO_60.	47
Figura 3.10 (a) Precipitado de ZnS-rGO. (b) Compósito ZnS-rGO tras secado y pulverizado.....	49
Figura 3.11 Patrones de difracción de rayos X en polvo de ZnS, ZnS-rGO_20, ZnS-rGO_40 y ZnS-rGO_60.	50
Figura 3.12 Imágenes obtenidas por SEM para (a), (b) ZnS y (c), (d) ZnS-rGO_20 a 60,000 y 120,000 magnificaciones respectivamente.....	51
Figura 3.13 Imágenes obtenidas por SEM para (a), (b) ZnS-rGO_40 y (c), (d) ZnS-rGO_60 a 60,000 y 120,000 magnificaciones respectivamente.	52
Figura 3.14 Imágenes obtenidas por SEM para ZnS-rGO_40 a (a) 1,000 magnificaciones y (b) 4,000 magnificaciones.	53
Figura 3.15 Análisis elemental por EDAX de la muestra ZnS.	55
Figura 3.16 Análisis elemental por EDAX de la muestra ZnS-rGO_20.	55
Figura 3.17 Análisis elemental por EDAX de la muestra ZnS-rGO_40.	56
Figura 3.18 Análisis elemental por EDAX de la muestra ZnS-rGO_60.	56
Figura 3.19 Isotermas de adsorción-desorción para Zns y ZnS-rGO_60.....	58

Figura 3.20 Isotermas de adsorción desorción para ZnS-rGO_20 y ZnS_rGO_40.....	58
Figura 3.21 Espectros de reflectancia difusa de las muestras ZnS y ZnS-rGO.	60
Figura 3.22 Curva de calibración de RhB a $\lambda = 554\text{nm}$	63
Figura 3.23 Evolución de la concentración de RhB (5ppm) durante su degradación fotocatalítica por ZnS y ZnS-rGO.	64
Figura 3.24 Modelo de Langmuir-Hinshelwood (ajuste lineal de $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo) para cada fotocatalizador.....	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Algunos materiales con propiedades fotocatalíticas (bandgap promedio a 300K).	9
Tabla 1.2 Algunos contaminantes orgánicos capaces de ser mineralizados por fotocatálisis heterogénea	10
Tabla 1.3 Incremento en la eficiencia fotocatalítica de partículas de ZnS mediante la adición de rGO (MB - Azul de metileno, MO - Naranja de metilo, BB - Azul brillante).	15
Tabla 1.4 Extractos de plantas usados para la reducción de GO.....	20
Tabla 3.1 Estimados de tamaño de cristalito, distancia interplanar y número de láminas de carbono por cristalito de las muestras analizadas por XRD.	41
Tabla 3.2 Área superficial de las muestras sintetizadas, obtenidas por el método BET.....	59
Tabla 3.3 Valores estimados de la energía de la banda prohibida (eV) para cada muestra sintetizada.	61
Tabla 3.4 Constante de velocidad y tiempo de vida media para cada fotocatalizador, calculados por el modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	66

RESUMEN

En este trabajo de investigación se sintetizó óxido de grafeno reducido (rGO) por un método de síntesis por química verde. En dicho método, óxido de grafeno (GO), obtenido mediante exfoliación electroquímica, fue reducido con extracto acuoso de hojas de *Azadirachta Indica* (Neem) y, posteriormente, se incorporó a nanopartículas de sulfuro de zinc (ZnS) por un proceso de precipitación *in situ* dentro de una dispersión acuosa de rGO. Los análisis de actividad fotocatalítica realizados a los compósitos ZnS-rGO revelaron un incremento en la rapidez de degradación de Rodamina B (RhB) en solución acuosa.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

La protección y conservación de los recursos naturales es una de las principales prioridades de la sociedad moderna, sin embargo, a medida que las poblaciones aumentan, la disponibilidad y calidad de los mismos se ve comprometida, siendo quizás el agua el recurso más importante; es entonces cuando garantizar un suministro de agua que satisfaga las necesidades humanas básicas, se vuelve uno de los principales problemas que deben afrontar científicos e ingenieros. Una buena calidad del agua es esencial para la salud humana, el desarrollo económico y social de las poblaciones y para el ecosistema.

Se estima que para el año 2050, 1,800 millones de personas vivirán en países o regiones con una escasez absoluta de agua, y dos tercios de la población mundial podría padecer condiciones de estrés hídrico [1]. En México se espera que para el año 2030 la población se incremente en 15.2 millones de personas, lo que ocasionaría una disminución en el consumo anual de agua de 270 m³ por habitante [2]. En la figura 1.1 se presenta el comportamiento de la disponibilidad de agua potable en México.

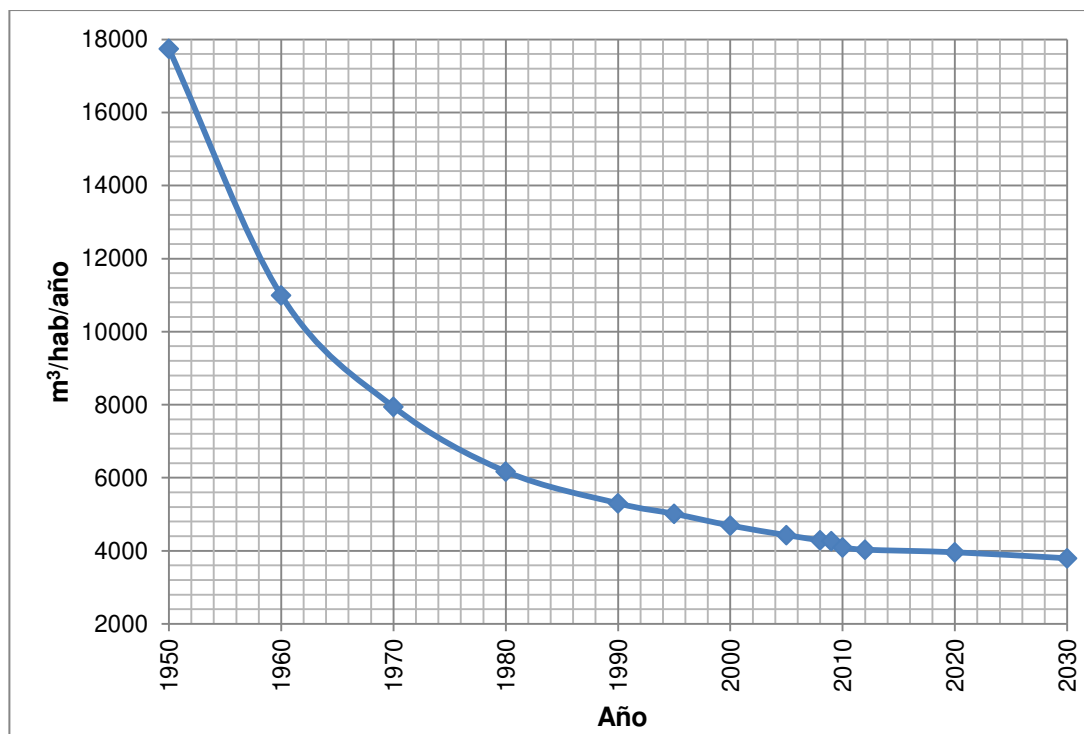


Figura 1.1 Disponibilidad histórica de agua potable en México y proyección para el año 2030 [3].

Además del incremento en la población y la consecuente disminución en la disponibilidad de agua potable, existe el problema de reducir la cantidad de contaminación presente en las aguas residuales, de manera que sea posible reutilizar dicha agua para actividades agrícolas, industriales y domésticas. El lograr lo anterior se vuelve algo complejo debido a la gran variedad de residuos sólidos y contaminantes químicos, orgánicos e inorgánicos, en las aguas de desecho, donde son requeridas diversas técnicas de filtrado y purificación las cuales varían en costo y esfuerzo de acuerdo al grado de contaminación que se busca reducir.

Los procedimientos para disminuir la contaminación en el agua se pueden clasificar en físicos, químicos, físico-químicos y biológicos.

Los métodos físicos se emplean ampliamente en el pretratamiento de aguas residuales debido a que remueven una gran parte de la materia y residuos sólidos suspendidos, sin embargo, no descomponen los contaminantes presentes en el agua. Algunos de los métodos físicos para el tratamiento de agua son: destilación, filtración (filtros de arena, microfiltros, tamizados, etc.), ósmosis inversa, entre otros. Sin embargo, el inconveniente de los métodos mencionados anteriormente, es que sólo transfieren los contaminantes a otro medio o estado físico [4].

A diferencia de los métodos anteriormente descritos, el tratamiento de aguas residuales con sustancias químicas modifica la composición química de los contaminantes, disminuyendo sus efectos nocivos o facilitando su remoción mediante otras técnicas. La desventaja del uso de sustancias químicas es que deben dosificarse adecuadamente ya que el exceso de las mismas en el agua puede provocar efectos nocivos en el cuerpo humano [5]. Además, la reactividad de las sustancias químicas es susceptible a la temperatura y al pH, lo cual puede disminuir su efectividad. Los agentes químicos más extensamente usados son compuestos basados en permanganato de potasio, cloro, yodo y recientemente partículas metálicas de plata.

Además de los métodos anteriores, existen tratamientos físico-químicos (floculación, coagulación, intercambio iónico, uso de agentes quelantes), biológicos (tratamiento con lodos activados) y de irradiación con energía (ozonificación, tratamiento con luz ultravioleta, etc.) [4].

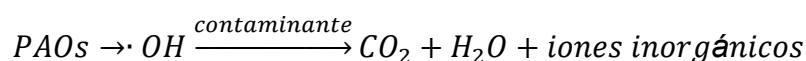
La contaminación de tipo orgánica es de principal interés debido a que más de 10,000 diferentes tipos de pigmentos y colorantes son usados en diferentes industrias como la farmacéutica, papelera, cosmética, alimenticia y textil, entre otras. Dichas actividades liberan enormes cantidades de efluentes contaminadas con colorantes al ambiente, donde es la industria textil la principal fuente emisora [6]. En México, se utilizan un alto volumen de agua para los procesos textiles, la cual es contaminada durante la producción de hilos o telas. En el año 2013, la industria textil generó aguas residuales a una razón de $0.7\text{m}^3/\text{s}$ [2].

La importancia en disminuir y/o eliminar los contaminantes orgánicos en el agua radica en el hecho de que provocan serios problemas de salud en el hombre tales como: problemas en el sistema nervioso, insuficiencia renal, anemia, cáncer, problemas en el sistema cardiovascular, dificultad reproductiva, enfermedades en el intestino y estómago, entre otros tantos [4].

Dentro de los métodos físico-químicos, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) emergen como una alternativa para el tratamiento de aguas debido a que degradan y mineralizan casi por completo los contaminantes orgánicos presentes en el agua y por lo tanto, no se requiere de un tratamiento posterior. Una descripción más completa de estos métodos se proporciona a continuación.

1.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAOs)

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se caracterizan por la capacidad de explotar la alta reactividad de los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) para conducir procesos de oxidación lo que los hace aptos para lograr la degradación de contaminantes orgánicos, mediante la mineralización de éstos a dióxido de carbono, agua o su descomposición a productos menos nocivos para el ambiente. En dichos procesos, los radicales $\bullet\text{OH}$ son producidos por la participación de agentes oxidantes (ozono, peróxido de hidrógeno, oxígeno, etc.) y/o la aplicación de energía (radiación UV, ultrasonido, energía eléctrica, etc.). La ventaja principal de dichos procesos es que se pueden llevar a cabo a condiciones cercanas a la temperatura y presión ambiental [7]. Se puede resumir la degradación de contaminantes orgánicos con PAOs mediante la ecuación:



Como se mencionó previamente, los PAOs se caracterizan por la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ los cuales son especies altamente reactivas. Estas especies atacan la mayor parte de las moléculas orgánicas con constantes de rapidez de oxidación del orden de 10^6 - $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [8, 9].

La reacción de radicales $\bullet\text{OH}$ generadas por PAOs sucede debido a tres mecanismos principales: (i) la remoción de hidrógeno enlazado a átomos de carbono alifáticos generando radicales centrados en el carbono, (ii) la adición electrofílica a los enlaces dobles de anillos aromáticos y (iii) las reacciones de

transferencia de electrones, donde los radicales $\bullet\text{OH}$ ganan electrones de sustituyentes orgánicos [10]. Los radicales orgánicos generados continúan reaccionando, promoviendo una serie de reacciones en cadena. Sin embargo, para lograr un alto grado de degradación de contaminantes orgánicos se requieren tiempos prolongados de aplicación de energía.

Se puede hacer una clasificación de los PAOs de la siguiente manera:

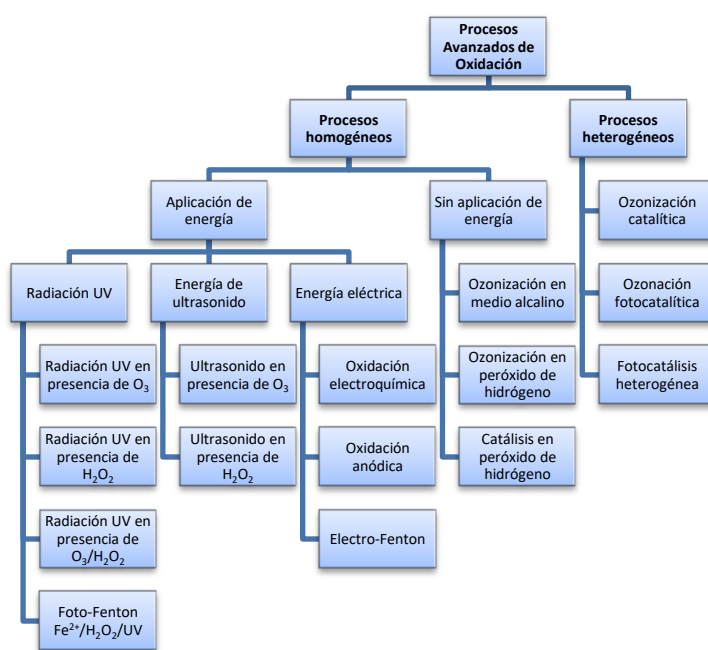


Figura 1.2 Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) [11].

Dentro de algunas de las ventajas que ofrecen los PAOs sobre los métodos convencionales para el tratamiento de agua, se encuentran: una mineralización completa de los contaminantes orgánicos a dióxido de carbono, subproductos menos nocivos para el ambiente, no disminuyen su eficiencia al reaccionar o degradarse por la acción de otras especies químicas, además de que requieren de equipos de pocas dimensiones para ser llevados a cabo.

En el presente trabajo de investigación, se hace uso del PAO denominado como fotocátalisis heterogénea, el cual según la clasificación de la figura 1.2 corresponde a un proceso heterogéneo que requiere de aplicación de energía para llevarse a cabo. Dicho proceso se describirá a continuación.

1.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocátalisis es un proceso avanzado de oxidación (PAO) donde un material sólido con propiedades fotocatalíticas (generalmente semiconductores de banda ancha) en un medio acuoso y en presencia de contaminantes de tipo orgánico, se somete a radiación (ultravioleta o luz solar). Si un fotón de energía $h\nu$ se hace incidir sobre algún electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) de un fotocatalizador y esta energía supera a la energía de la banda prohibida, o bandgap (E_g), se promoverá la excitación de dicho electrón, el cual pasará a la banda de conducción (BC) dejando una vacancia, o “hueco”, con carga positiva (h^+). El par electrón-hueco puede recombinarse y disipar la energía absorbida en forma de calor, lo cual no es deseable. Otra posibilidad es que las especies cargadas migren a la superficie del semiconductor, promoviendo reacciones de tipo óxido-reducción con las moléculas orgánicas de la fase acuosa.

La actividad fotocatalítica se atribuye a dos fuentes: (i) la generación de radicales hidroxilo $\cdot OH$ por la oxidación de aniones OH^- debido a la carga positiva de los huecos h^+ y (ii) la generación de aniones superóxido $O_2^{\bullet -}$ por la reducción del oxígeno O_2 , debido a los electrones migrantes. Dichas especies atacan los enlaces de las moléculas orgánicas, rompiéndolos y degradando a

las moléculas a contaminantes menos nocivos. Lo anterior puede resumirse esquemáticamente mediante la figura 1.3.

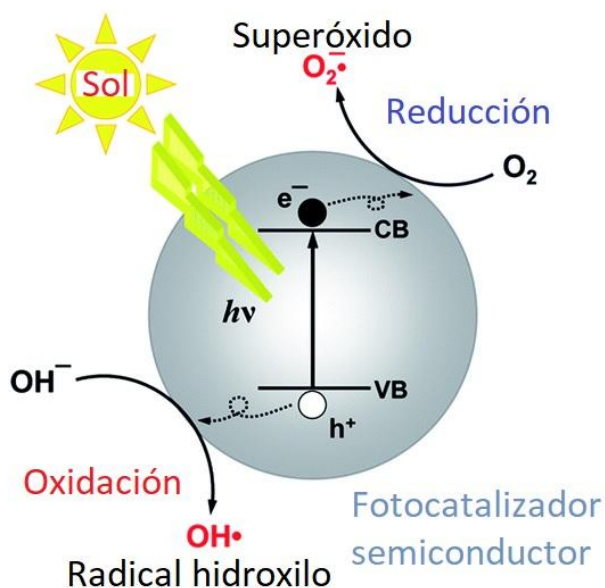


Figura 1.3 Mecanismo de fotocatalisis en una partícula semiconductor [12].

Algunos de los materiales fotocatalíticos más ampliamente usados y/o investigados, se enlistan en la tabla 1.1, donde el dióxido de titanio es el material que ha reportado mejores resultados

Tabla 1.1 Algunos materiales con propiedades fotocatalíticas (bandgap promedio a 300K).

Óxidos metálicos	Sales	Haluros Ag/Ag
TiO ₂ (~3.20eV)	ZnS (~3.72eV)	Ag/AgCl
ZnO (~3.3eV)	CdS (~3.40eV)	Ag/AgBr
SnO ₂ (~3.7eV)	CdSe (~1.74eV)	
Cu ₂ O (~2.14eV)	Bi ₂ WO ₆ (~2.61)	
Fe ₂ O ₃ (~1.90eV)	BiVO ₄ (~2.45eV)	
NiO (~3.60 eV)	Sr ₂ Ta ₂ O ₇ (~1.66eV)	
MnO ₂ (~2.50 eV)	ZnFe ₂ O ₄ (~1.92eV)	
ZrO ₂ (~5.80 eV)	Bi ₂ MoO ₆ (~2.56eV)	

Los fotocatalizadores son capaces de degradar una gran cantidad de compuestos orgánicos, algunos de ellos se enlistan en la tabla 1.2.

Tabla 1.2 Algunos contaminantes orgánicos capaces de ser mineralizados por fotocátalisis heterogénea [13].

Tipo de contaminante orgánico	Ejemplos
Alcanos	Isobutano, pentano, heptano, ciclohexano, parafinas
Haloalcanos	Mono-, di-, tri- y tetraclorometano, tribromometano
Alcoholes alifáticos	Metanol, etanol, propanol, glucosa
Ácidos alifáticos carboxílicos	Ácidos: fórmico, etanoico, propanoico, butírico, maleico
Alquenos	Propeno, ciclohexeno
Haloalquenos	1,2-dicloroetileno, 1,1,2-tricloroetileno
Aromáticos	Benceno, naftaleno
Haloaromáticos	Clorobenceno, 1,2-diclorobenceno
Nitrohaloarométicos	Dicloronitrobenceno
Compuestos fenólicos	Fenol, hidroquinona, resorcinol
Halofenoles	Pentaclorofenol, 4-fluorofenol
Amidas	Benzamida
Surfactantes	Dodecil sulfonato de sodio, polietilenglicol, trimetil fosfato
Herbicidas	Atrazina, prometrón, bentazon
Pesticidas	DDT, paratión, lindano,
Tintas orgánicas	Azul de metileno, verde de malaquita, rodamina b

Entre algunos de los parámetros que influyen en la actividad fotocatalítica de un material, podemos citar:

- **Morfología.** De acuerdo a estudios previos [14, 15], la morfología de las partículas semiconductoras tiene impacto sobre la actividad fotocatalítica final del material. Entre algunas de las morfologías que se han reportado se encuentran: poliedros, microesferas, nanoesferas, nanoalambres, nanoplatos, nanoláminas, etc. La morfología se encuentra en función de

los precursores, surfactantes y condiciones de presión y temperatura durante la síntesis.

- **Tamaño de partícula.** Entre menor sea el tamaño de la partícula, menor el tiempo que tomará a las cargas y electrones el llegar desde la zona de excitación a la superficie del material y por lo tanto, disminuye la probabilidad de recombinación de cargas.
- **Cristalinidad.** Una baja cantidad de defectos en el material favorece el transporte de cargas y electrones en el seno de la partícula, lo cual aumenta la eficiencia en el proceso de separación de cargas y disminuye la probabilidad de una recombinación por el desfase de bandas en los límites de grano del semiconductor.
- **Área superficial.** Una mayor cantidad de área superficial favorece la adsorción de una mayor cantidad de especies orgánicas en la superficie del semiconductor y aumenta la probabilidad de que estas reaccionen con las especies reactivas $\cdot OH$ y $O_2^{\cdot -}$ que se producen en la interface sólido-acuosa.

1.4 SULFURO DE ZINC

Un fotocatalizador ampliamente usado e investigado es el dióxido de titanio (TiO_2) con un bandgap de $\sim 3.20\text{eV}$ [16]. Por otra parte, el ZnS también posee propiedades fotocatalíticas [17] al ser también un semiconductor con un bandgap de $\sim 3.72\text{eV}$, el cual es más amplio que el del TiO_2 . Los valores energéticos de bandgap de TiO_2 y ZnS los hace aptos para operar a condiciones de radiación solar, cuya energía se encuentra entre el infrarrojo

cercano (0.86eV) y el ultravioleta cercano (4.13eV). Anteriormente se ha reportado que nanopartículas de ZnS exhiben una alta actividad fotocatalítica para la descomposición de derivados de benceno halogenados [18], nitrofenol [19], fotoreducción de CO₂ [20], la hidrólisis de agua para la producción de hidrógeno H₂ [21] así como la degradación de tintas orgánicas como la eosina [22], azul de metileno [23], naranja de metilo [15] y rodamina B [15].

Algunas de las ventajas que el ZnS ofrece frente al TiO₂ y otros óxidos metálicos para su uso en aplicaciones de fotocatálisis son: (1) se puede obtener fácilmente por precipitación química, (2) no requiere precursores complejos para su síntesis por precipitación (Na₂S y ZnCl₂), (3) no requiere de equipos ni procesos complejos para su síntesis por precipitación, (4) síntesis rápida y barata sin subproductos ni residuos contaminantes. Es debido a esas ventajas por lo que se consideró su uso en el presente trabajo de investigación.

El sulfuro de zinc (ZnS) es un material sólido de color blanco en forma pura, el cual es usado principalmente como pigmento y como recubrimiento. Se encuentra compuesto por iones Zn²⁺ y S²⁻. El ZnS es insoluble en agua y posee propiedades de fosforescencia. Fue uno de los primeros semiconductores que se descubrieron el cual posee un bandgap de ~3.72eV y ~3.77eV (300K) en sus estructuras cúbica (blenda de zinc) y hexagonal (wurtzita), respectivamente [14]. Debido a sus propiedades ha sido ampliamente estudiado para distintas aplicaciones tales como: recubrimientos ópticos, catalizadores, fotocatalizadores, moduladores electrónicos, transistores de efecto campo, diodos emisores de luz (LEDs), sensores de luz ultravioleta, entre otras [24, 25].

Como ya se mencionó, el ZnS puede existir en dos fases cristalinas. La forma cúbica es la fase más común a baja temperatura, mientras que la forma hexagonal se forma a una temperatura de 1296K [26]. Los parámetros de red de la estructura tipo blenda son $a = b = c = 5.41\text{\AA}$, $Z = 4$, grupo espacial $F4-3m$ y $a = b = 3.82\text{\AA}$, $c = 6.26\text{\AA}$, $Z = 2$, grupo espacial $P6_3mc$ para la estructura tipo wurzita [24]. En la figura 1.4 pueden apreciarse los modelos de dichas estructuras.

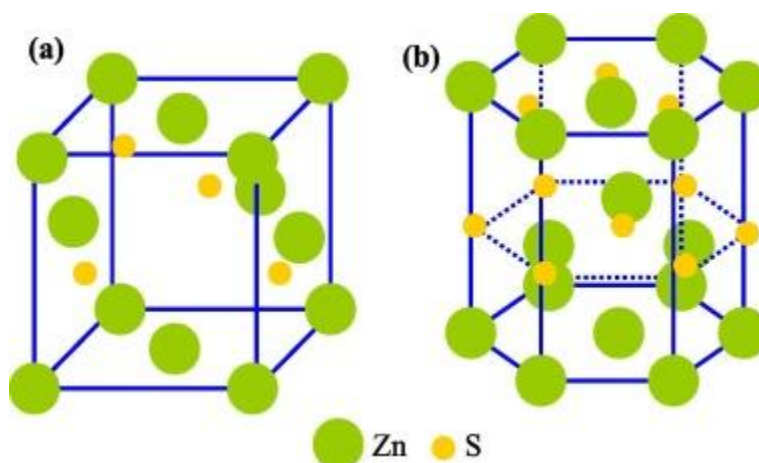


Figura 1.4 Alótropos del sulfuro de zinc (a) blenda o esfalerita y (b) wurzita [27].

1.5 ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (rGO) Y SU INCORPORACIÓN A PARTÍCULAS DE ZnS PARA AUMENTAR SU ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

El grafeno es un material de escala nanométrica de tipo 2D que se obtiene exfoliando las láminas de carbono con hibridación sp^2 presentes en el grafito las cuales se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales π de los electrones deslocalizados del carbono, lo que provoca que se puedan separar fácilmente.

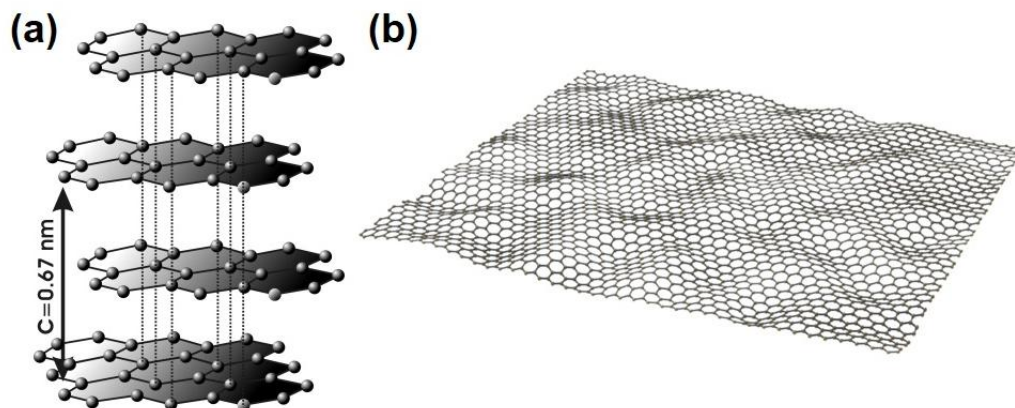


Figura 1.5 (a) Estructura atómica del grafito y (b) una lámina de grafeno exfoliado.

El grafeno posee propiedades físicas, químicas, mecánicas, térmicas, ópticas y de conductividad eléctrica sobresaliente, lo que le da una enorme gama de aplicaciones en distintos sectores. El grafeno fue descubierto, aislado y caracterizado en el año 2004 por los físicos rusos Andre Geim y Konstantin Novoselov en la Universidad de Manchester, en Inglaterra [28], quienes posteriormente recibieron el premio nobel en el 2010 por sus experimentos con dicho material [29, 30].

Dentro de los métodos más comunes para la síntesis de grafeno se encuentran: la exfoliación mecánica [28], técnicas de deposición química con vapor (CVD) [31], descomposición térmica de carburo de silicio (SiC) [32], exfoliación electroquímica [33-39] y métodos químicos de oxidación y reducción, variando en cuanto a relación de costo de producción vs pureza del material obtenido.

En trabajos previos se ha logrado mejorar la eficiencia fotocatalítica de algunas nanopartículas semiconductoras como las de TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS ,

BiVO₄, WO₃, SnO₂, MnFe₂O₄, BiOBr, Bi₂WO₆, entre otras, haciendo compuestos con rGO. Estos nanocompuestos han logrado degradar tintes orgánicos de una manera más rápida, lo que se atribuye a la excelente conductividad electrónica del grafeno, el cual actúa como depósito y transportador de los electrones excitados de la banda de valencia y prolonga la separación de los pares electrón-hueco ($e^- - h^+$), disminuyendo la probabilidad de su recombinación [40]. Algunos trabajos reportados en donde usan nanocompuestos ZnS-rGO, se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 1.3 Incremento en la eficiencia fotocatalítica de partículas de ZnS mediante la adición de rGO (MB - Azul de metileno, MO - Naranja de metilo, BB - Azul brillante).

Compósitos ZnS-rGO					
Método de síntesis	Porcentaje en masa de rGO (%)	Radiación aplicada	Actividad fotocatalítica	Fotocatalizador de referencia (ZnS)	Referencia
Hidrotermal	43.6	UV	Degradación de 94% de MB en 60min	Degradación de 78% de MB en 60min	[41]
Coprecipitación química	15	AM1.5	Degradación de 86% de MB en 60min	Degradación de 33% de MB en 60min	[42]
Hidrotermal	1.5	AM1.5	Degradación de 78% de MB en 60min	Degradación de 28% de MB en 60min	[43]
Ultrasonido	1.6	UV	Degradación de 55% de MB en 60min	Degradación de 20% de MB en 60min	[44]
Irradiación con microondas	-	Lámpara halógena de tungsteno	Degradación de 30% de MB en 60min	Degradación de 10% de MB en 60min	[45]
Ultrasonido	2	Lámpara de mercurio	Degradación de 90% de MO en 50min	Degradación de 60% de MO en 50 min	[46]
Solvotermal	5	UV	Degradación de 70% de MO en 60min	Degradación de 23% de MO en 60min	[47]
Sol-gel	29	UV	Degradación de 75% de BB en 120min	Degradación de 50% de BB en 120min	[48]
Reacción de estado sólido	1	UV	Degradación de 90% de MO en 120min	Degradación de 50% de MO en 120min	[49]

Es evidente que la incorporación de rGO a las partículas de ZnS incrementa notablemente su actividad fotocatalítica.

1.6 SÍNTESIS DE GO POR EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA Y SU REDUCCIÓN MEDIANTE QUÍMICA VERDE

La oxidación química del grafito a óxido de grafeno y su posterior reducción, es el método más común y eficiente para la producción en masa del grafeno u óxido de grafeno reducido (rGO), siendo el método de Hummers [50] (en sus distintas variantes), el más ampliamente usado [51]. En dicho método se hace uso de una mezcla de permanganato de potasio KMnO_4 y ácido sulfúrico H_2SO_4 los cuales actúan como agentes oxidantes, provocando la adición de impurezas de oxígeno entre las láminas del grafito y su posterior separación. Para la remoción del oxígeno se debe hacer uso de un agente reductor. El agente reductor más eficiente es la hidrazina N_2H_4 , sin embargo, los reactivos anteriormente citados son altamente nocivos para el ambiente y salud de los seres vivos. Es por eso, que se han planteado métodos alternativos para la exfoliación del grafito, entre los cuales destaca la exfoliación electroquímica del grafito.

La separación de capas del grafito por exfoliación electroquímica es sencilla, amigable con el ambiente y no requiere de equipos ni reactivos complejos [34]. El equipo necesario para hacer uso de esta técnica consta de dos electrodos que se conectan a una fuente de voltaje, donde una barra o cilindro de grafito puede actuar como ánodo (+) y cátodo (-) o como ánodo en

conjunto con cátodo metálico. Los electrodos son sumergidos en soluciones de ácidos (H_2SO_4 , H_3PO_4) o sales inorgánicas (NH_4Cl , Na_2SO_4 , NaNO_3 , K_2SO_4 , NaClO_4) que actúan como electrolitos. Al aplicar voltaje, los electrodos son polarizados y atraen a las especies iónicas de carga opuesta y, en las capas más externas del electrodo de grafito, se introducen los iones y provocan la expansión y separación de láminas. El material que se obtiene al final consiste en láminas de carbono con impurezas de oxígeno e hidrógeno (principalmente) y se conoce como óxido de grafeno o GO, el cual no tiene un buen comportamiento de transporte de electrones.

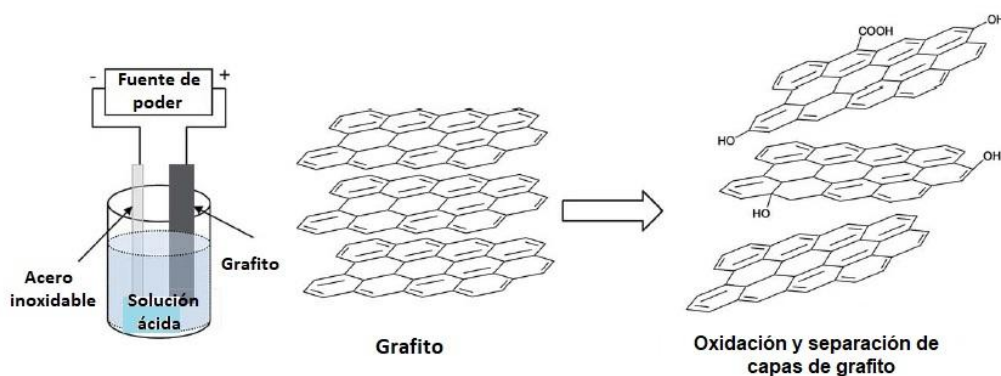


Figura 1.6 Configuración experimental y representación esquemática de la exfoliación electroquímica del grafito [39].

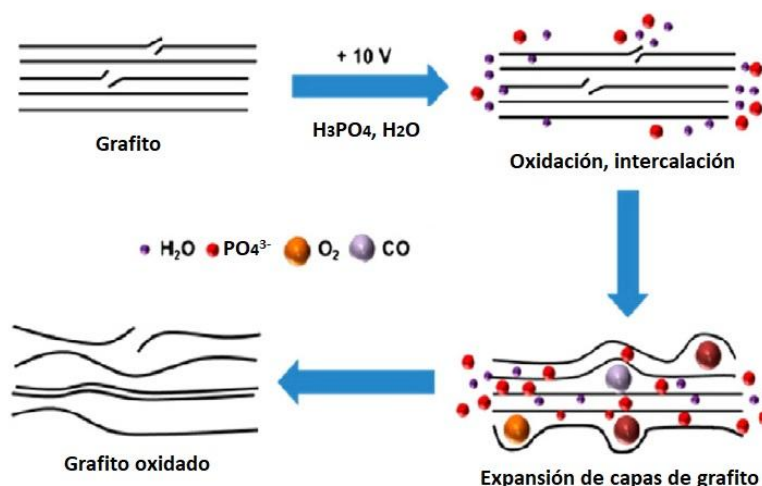


Figura 1.7 Expansión de capas de grafito por inserción de especies iónicas [33].

En este trabajo de investigación se plantea el uso de grafito como ánodo (+) y malla de acero inoxidable como cátodo (-) usando H_3PO_4 como electrolito, el cual no es tan nocivo para el medio como el H_2SO_4 . Posteriormente se realizará una reacción de neutralización con hidróxido de potasio (KOH) para eliminar cualquier residuo ácido y que el material no carbónico desechable no genere un impacto tan negativo en el ambiente.

El siguiente paso para la producción de láminas de grafeno funcionales (que sean capaces de transportar electrones) consiste en la reducción de GO mediante el uso de un agente reductor el cual removerá las impurezas introducidas y restaurará la red bidimensional de carbono devolviendo las propiedades del grafeno. Algunas de las técnicas para la reducción del GO son:

- **Recocido térmico.** En esta técnica se aplica un calentamiento rápido e intenso ($>2000^\circ\text{C}/\text{min}$) sobre el GO. El incremento de temperatura provoca la descomposición de los grupos funcionales a gases (CO , CO_2)

además de un sustancial aumento en la presión [52-54]. Las desventajas principales de este método son, la alta cantidad de energía necesaria para reducir el GO, la baja cantidad de rGO producido y la deformación de las láminas obtenidas [55].

- **Reducción por hidrotermal y solvotermal.** Para realizar la reducción de GO mediante esta técnica es necesario poner en contacto el GO con agua [56] u otros solventes [57, 58] en un recipiente sellado el cual es calentado sobre el punto de ebullición, de esa manera, la presión generada aunada con la reactividad del solvente usado, promoverán la remoción de impurezas. El inconveniente con este método es la baja cantidad de rGO que se obtiene además de que se requiere de un equipo especializado y no hay una remoción de impurezas tan alta como en otros métodos
- **Reducción por agentes químicos.** Es el método más común para la reducción de GO debido a que puede llevarse a cabo a condiciones de presión ambiental y calentamiento moderado lo que lo hace el método más barato para la producción en masa de rGO comparado con los métodos anteriores. Los agentes reductores más usados son los hidruros metálicos, como el hidruro de sodio (NaH), borohidruro de sodio (NaBH_4) [59], hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4), soluciones alcalinas fuertes (NaOH, KOH) [60], hidroquinona, hidroxilamina, compuestos de origen orgánico (ácido ascórbico, sacarosa, quitosán) [61-63] y la hidracina (N_2H_4) [64]. Los agentes mencionados anteriormente varían en cuanto a la selectividad de grupos funcionales que remueven, siendo la hidracina

la más efectiva y ampliamente usada. La desventaja de este método es que es uno de los más contaminantes respecto a reactivos y subproductos formados, siendo sus residuos nocivos para el ambiente y tóxicos para los organismos.

Como ya se mencionó, la desventaja principal de una reducción por agentes químicos es que es nociva para el ambiente. Una alternativa más adecuada, consiste en efectuar la reducción con “agentes reductores verdes”, los cuales no producen residuos tóxicos, y en consecuencia son amigables con el ambiente [65]. Entre los agentes reductores verdes se han investigado ácidos orgánicos, microorganismos, azúcares de origen vegetal, antioxidantes, aminoácidos, proteínas y algunos extractos de plantas.

Anteriormente se ha logrado la reducción del GO haciendo uso de distintos extractos de plantas. En la tabla 1.4 se citan algunos de los extractos con los que se ha conseguido reducir con éxito el GO.

Tabla 1.4 Extractos de plantas usados para la reducción de GO

Agente reductor	Referencia	Agente reductor	Referencia
Agua de coco	[66]	Extracto de hoja de cerezo	[67]
Cafeína	[68]	Extracto de hoja de espinaca	[69]
Extracto de albahaca	[70]	Extracto de hoja de eucalipto	[71]
Extracto de clavo	[72]	Extracto de hoja de salvadora pérsica	[73]
Extracto de flor de crisantemo	[74]	Ginkgo Biloba	[75]
Extracto de flor de Jamaica	[76]	Raíz de zanahoria	[77]

La *Azadirachta Indica*, comúnmente conocida como neem, es un árbol perteneciente a la familia Meliaceae, originario de la India y Birmania el cual

vive en regiones tropicales y subtropicales. Dentro de los compuestos orgánicos que están presentes en el neem se encuentran alcaloides, flavonoides, terpenoides, carotenoides, esteroides y algunos componentes biológicamente activos como la salanina, meliantról y el nimbin. El neem ha sido ampliamente usado para el tratamiento de distintas enfermedades y padecimientos humanos tales como la lepra, problemas oculares, parásitos intestinales, úlceras en la piel y diabetes, entre otras [78] y posee propiedades antimicrobiales, larvicidas, antivirales, antibacteriales y su extracto ha llegado a ser usado como insecticida natural en campos de cultivo [79].

Previamente se han demostrado las propiedades reductoras del extracto de dicha planta en la síntesis de nanopartículas de oro [80] y plata [80-83], así como de nanocompuestos Au-rGO y Ag-rGO [84], además de participar en la síntesis de nanopartículas de óxidos semiconductores como el ZnO [85], donde se tiene la hipótesis de que los azúcares presentes en la planta son los responsables de la reducción de los iones metálicos Ag^+ y Au^+ con la consecuente formación de nanopartículas metálicas [84].

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron compósitos ZnS-rGO usando un método amigable con el ambiente donde se produjo GO mediante la técnica de exfoliación electroquímica y se redujo a rGO poniéndolo en contacto y dejándolo reaccionar con extracto de hojas de neem (*Azadirachta Indica*) a diferentes concentraciones. Los compósitos se obtuvieron mediante una reacción de precipitación en el cual los precursores (ZnCl_2 y Na_2S) se añadieron a la dispersión acuosa de rGO.

La actividad fotocatalítica de dichos compósitos fue evaluada bajo radiación con una lámpara de xenón (~250-1050nm) y se usó rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) como molécula orgánica a degradar. La rodamina B tiene un color violeta rojizo, tiene una alta solubilidad en agua y es ampliamente usado como colorante en la industria textil. Puede ocasionar irritación en la piel, ojos y en la vía respiratoria. Además es carcinógeno, neurotóxico y es capaz de ocasionar daños en el sistema reproductor de humanos y animales [86].

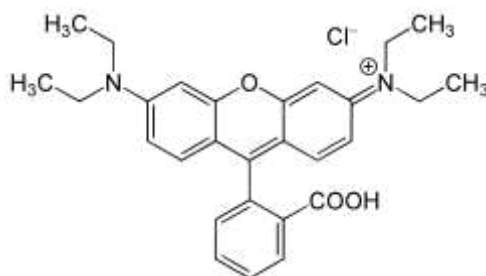


Figura 1.8 Estructura molecular de la rodamina B.

1.7 HIPÓTESIS

Es posible mejorar el desempeño fotocatalítico de sales metálicas al formar compuestos nanoestructurados entre éstas y alótropos de carbono sintetizados mediante un método de química verde.

1.8 OBJETIVOS

1.8.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar compósitos ZnS-rGO por métodos amigables con el ambiente y evaluar sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de rodamina B con radiación de tipo Xenón.

1.8.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Síntesis de GO por exfoliación electroquímica.
- 2) Obtención de extracto acuoso de hojas de neem (*Azadirachta Indica*).
- 3) Reducción de GO usando extracto de hojas de neem a diferentes concentraciones.
- 4) Incorporación de rGO a nanopartículas de ZnS mediante precipitación *in situ* de los precursores en la dispersión acuosa de rGO.
- 5) Caracterización de las propiedades de los materiales sintetizados mediante espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de ultravioleta-visible, espectroscopia Raman, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM), composición química por la técnica de análisis de energía dispersiva de rayos X (EDAX) y análisis de área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).
- 6) Evaluar la actividad fotocatalítica de los compósitos ZnS-rGO y compararla con la de las nanopartículas de ZnS.

CAPÍTULO 2. MATERIALES, EQUIPO Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE ALÓTROPOS DE CARBONO

2.1.1 SÍNTESIS DE GO POR EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA

Para la síntesis de GO se empleó el método de exfoliación electroquímica usando como ánodo (carga positiva) una placa de grafito de 2.5 x 3cm x 1cm (Especialidades de Grafito S.A. de C.V.), y como cátodo, un rectángulo de malla de acero inoxidable con las mismas dimensiones de área que la placa de grafito. Ambos electrodos fueron conectados a una fuente de voltaje (QW® modelo QW-MS305D) e introducidos en 20mL de una solución ácida de H_3PO_4 (CTR Scientific®, 85%), contenidos en un vaso de precipitados de 50mL; se ajustó el voltaje en 10V, 5A aplicándose durante 10min. El procedimiento se repitió hasta obtener una cantidad considerable de grafito exfoliado. Posteriormente la dispersión ácido/GO se neutralizó mediante una reacción con KOH (CTR Scientific®) 10M revisando el pH con tiras de papel indicador. El GO se lavó y se separó de la solución mediante filtrado al vacío añadiendo 1L de agua desionizada. El filtrado se secó durante 24h en una estufa a 60°C y se pulverizó en un mortero de ágata.

2.1.2 REDUCCIÓN DE GO MEDIANTE EL EXTRACTO DE HOJA DE NEEM

Hojas frescas de Neem fueron recolectadas en la Facultad de Agronomía Unidad Académica Marín de la Universidad Autónoma de Nuevo León. Las hojas fueron lavadas con agua desionizada para remover el polvo y suciedad. Posteriormente las hojas fueron secadas colocándolas en una estufa a 60°C durante 3 días, hasta que estas pasaron de una coloración verde a café y se volvieron quebradizas. Las hojas se pulverizaron en una licuadora y el polvo obtenido se almacenó en bolsas plásticas transparentes.

El extracto de hojas de neem fue preparado colocando 1g de polvo de neem por cada 20mL de agua desionizada en un matraz Erlenmeyer. El matraz fue tapado con un tapón de hule y calentado a 90°C durante 2h con agitación magnética. La coloración del agua pasó de ser transparente a café turbia. El líquido obtenido se filtró al vacío y se desechó el filtrado sólido.

A 20, 40 y 60mL de extracto de neem, con la concentración antes mencionada (0.05g/mL) se añadieron 80, 60 y 40mL de agua desionizada respectivamente, para completar 100mL en volumen de solución. A cada solución fueron añadidos 100mg de GO obtenido por exfoliación electroquímica y se colocó en un sistema de ultrasonido (BRANSON® 2800) durante 2h para dispersar el GO. Las dispersiones se dejaron reaccionar durante 48h a 90°C en un sistema de calentamiento con reflujo y agitación magnética. Transcurridas las 48h de reacción, las dispersiones se colocaron en tubos de ensayo de teflón

y se centrifugaron a 9000rpm durante 20min (Beckman Coulter® modelo Allegra X-22R). El procedimiento se repitió en 4 ocasiones, retirando el líquido con extracto de neem y añadiendo agua desionizada a los tubos de ensayo para lavar el rGO y remover las trazas del extracto de neem. Al no observarse más la coloración café turbia del extracto de neem, el líquido fue removido y los tubos con rGO se colocaron en una estufa a 60°C durante 24h. Los polvos de rGO fueron retirados de los tubos de ensayo con una espátula metálica y pulverizados en un mortero de ágata.

2.1.3 CARACTERIZACIÓN DE GRAFITO, GO y rGO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO

Los grupos funcionales en las muestras de rGO fueron caracterizados usando un espectrofotómetro FTIR modelo Nicolet 6700 de la marca Thermo Scientific ® en un rango de 400 a 4000cm⁻¹ con una resolución de 2cm⁻¹. Los espectros fueron adquiridos en modo de transmitancia y las muestras en polvo fueron analizadas directamente en polvo con el accesorio para ATR con cristal de diamante. Las muestras fueron colocadas en una estufa a 60°C durante 24h y se colocaron en viales de vidrio con tapa rosca antes de realizar los análisis.

2.1.4 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE GO y rGO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman ha tenido un papel importante para el estudio y caracterización de materiales gráfiticos tales como fibras de carbono, fulerenos, nanotubos de carbono, GO y rGO, debido a que da información

acerca del tamaño de cristalito, hibridación sp^2 del material, presencia de hibridación sp^3 y la introducción de impurezas químicas, entre otras. Los polvos de grafito, GO y rGO reducido con diferentes cantidades de extracto de neem, fueron caracterizados estructuralmente mediante espectroscopia Raman (Thermo Scientific® DXR Raman Microscope) con un haz monocromático de 532nm a temperatura ambiente. Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de 900 a 2400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.2 SÍNTESIS DE COMPÓSITOS ZnS-rGO

Una vez comprobadas las cualidades reductoras del extracto de hojas de neem se procedió a incorporar rGO a partículas de ZnS por un método de precipitación *in situ*, esto es, precipitando las partículas de ZnS dentro de la dispersión de rGO recién reducida. De esta manera, las láminas de rGO limitan el crecimiento de las partículas de ZnS y quedan adheridas a las mismas.

Los precursores utilizados para la síntesis de ZnS fueron $ZnCl_2$ (Fermont®) y $Na_2S \cdot 9H_2O$ (Fermont®). Al transcurrir las 72h de reducción de GO en contacto con extracto de neem, la dispersión acuosa de rGO se colocó en un matraz Erlenmeyer y se añadieron 2.5g de $Na_2S \cdot 9H_2O$ y 1.5g de $ZnCl_2$, cantidades que mediante cálculos estequiométricos producen 1g de ZnS. Una vez añadidos los precursores, la solución se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 2h. Al final se observó un precipitado de color gris oscuro en el fondo del matraz, el cual fue separado y lavado con 1L de agua desionizada mediante filtrado al vacío. Los compósitos ZnS-rGO fueron secados a 60°C

durante 24h y pulverizados en un mortero de ágata. Se obtuvo también ZnS puro, para lo cual se utilizó agua desionizada en lugar de la dispersión acuosa de rGO, para efectuar la reacción.

2.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE MATERIALES

2.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVO

La caracterización estructural de las muestras de grafito, GO, rGO, ZnS y ZnS-rGO fue llevada a cabo mediante la técnica de difracción con rayos X (XRD) en polvo, con radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$), detector de centello y filtros de níquel (difractómetro Bruker Advanced X-Ray Solutions D8). Las mediciones se realizaron en un rango 2θ de 10 a 80° con un tamaño de paso de 0.05° y con un intervalo de 0.5 por cada paso.

2.3.2 CARACTERIZACIÓN DE rGO y ZnS-rGO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

Los análisis de espectroscopia UV-Vis se realizaron en modo absorción en un rango de 200 a 900nm con un ancho de colección de 1nm y a una velocidad de barrido de 480nm/min (espectrómetro marca Perkin Elmer® modelo Lambda 35). Las muestras se analizaron en reflectancia difusa con una esfera de integración. Pequeñas porciones de las muestras fueron introducidas y dispersadas en bolsas de polietileno de 3 x 3cm, a excepción del blanco, donde se utilizó la bolsa vacía. Las bolsas con muestra se colocaron de manera perpendicular al haz emitido por el equipo.

2.3.3 CÁLCULO DEL ÁREA SUPERFICIAL BET

El área superficial de un catalizador es una propiedad importante debido a que dicha propiedad es directamente proporcional a la rapidez de reacción que se puede llegar a obtener [87]. La determinación del área superficial de los compósitos ZnS-rGO se llevó a cabo mediante la técnica de BET (Brunauer Emmett Teller) realizando la fisisorción con N₂ en celdas de 9mm a una temperatura de 77K; el tiempo de desgasificación fue de 24 horas a 100°C (analizador de áreas modelo Belsorp Mini II BEL Japan®).

2.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE MATERIALES

2.4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Para analizar la morfología de las nanopartículas obtenidas se usó un microscopio electrónico de barrido (FEI®, Nova Nano SEM200). Una pequeña porción de la muestra se colocó sobre cinta adhesiva de grafito, montándose ésta sobre un portamuestras de aluminio; el exceso de material fue retirado con aire comprimido. Las muestras se observaron a 10kV de voltaje de aceleración y 5mm de distancia de trabajo en modo de campo libre.

2.5 COMPOSICIÓN QUÍMICA

2.5.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA. ANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDAX)

Para analizar la composición química de los materiales sintetizados se utilizó un dispositivo para detección de energía dispersiva de rayos X (EDAX

AMETEK®, modelo Octane Elect EDS), el cual se encuentra acoplado al SEM. Se pesaron 100mg de cada muestra a analizar y se colocaron dentro de un tubo de ensayo de teflón. Posteriormente se añadieron 100mL de acetona en cada tubo de ensayo y se colocaron en un baño de ultrasonido durante 2 horas. Con ayuda de un gotero se tomaron pequeñas cantidades de cada dispersión y se colocaron sobre un sustrato de aluminio esperando a que el solvente se evapore y la muestra quedara adherida en la superficie del sustrato. El sustrato con la muestra fue colocado en un portamuestras para SEM y el exceso de material fue removido aplicando aire comprimido. Las muestras fueron analizadas a 10kV de voltaje de aceleración y 5mm de distancia de trabajo.

2.6 PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS

2.6.1 CURVA DE CALIBRACIÓN

Para determinar la concentración del colorante en función del tiempo de irradiación, se empleó el método de colorimetría. Una porción de una solución de Rodamina B con concentración de 100ppm se colocó en una celda de cuarzo y con un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer® modelo Lambda 35), se determinó que la máxima absorción de la solución se encuentra a una longitud de onda de 554nm. Conociendo este dato, se midió la absorbancia de soluciones de Rodamina B a distintas concentraciones (0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8 y 10ppm) a $\lambda_{\text{máx}}=554\text{nm}$. Con los datos obtenidos se realizó una gráfica de absorbancia en función de la concentración de rodamina, teniendo así una

curva de calibración. De esa manera se estimó la concentración de Rodamina en función de la absorbancia de las alícuotas que registraba el espectrofotómetro a distintos intervalos de tiempo de irradiación de las muestras.

2.6.2 REACTOR FOTOCATALÍTICO

Las reacciones de degradación fotocatalítica de la Rodamina B en contacto con ZnS y compósitos ZnS-rGO fueron realizadas en un reactor fotocatalítico tipo Batch. Dicho reactor consta de un cilindro de borosilicato donde se introduce la solución de contaminante orgánico con el material fotocatalítico a analizar. El cilindro del reactor se encuentra recubierto con una chaqueta de enfriamiento por la que se recircula agua a un flujo de 15L/min a 20°C. Esto permite mantener la solución orgánica a degradar a una temperatura de $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ en la solución orgánica a degradar. El reactor está colocado sobre una plancha con agitación magnética y todo el sistema se encuentra dentro de una caja de madera para evitar fuentes de luz externa. La tapa del reactor cuenta con 2 orificios que permiten tomar alícuotas de la muestra a diferentes intervalos de tiempo, así como para introducir un termómetro para conocer la temperatura dentro de la solución a analizar. Para inducir el proceso de fotocatálisis se introduce una lámpara de Xenón al interior del reactor, emitiendo alrededor de 85,000 a 90,000 luxes (especificaciones del producto), siendo esto aproximado a la radiación solar emitida en un día soleado.



Figura 2.1 Reactor fotocatalítico tipo Batch.

De cada fotocatalizador a evaluar (ZnS, ZnS-rGO_20, ZnS-rGO_40 y ZnS-rGO_60) se tomaron 250mg y se añadieron a 250mL de solución de RhB con una concentración de 5ppm. Las soluciones con fotocatalizador se colocaron en un baño de ultrasonido durante 30min para obtener una buena dispersión de las partículas en la solución, evitar aglomerados y conseguir una mayor área superficial. Posteriormente, cada dispersión se colocó con agitación dentro del reactor en oscuridad durante 1 hora para alcanzar el equilibrio térmico y de adsorción. Transcurrida una hora se tomo la alícuota inicial y se encendió la lámpara de Xenón para comenzar la fotocatalisis. Se tomaron alícuotas cada 20min durante la primera hora, cada 40min durante 6 horas y una alícuota final al pasar 24 horas, donde la solución se degradaba casi por completo.

Las alícuotas se colocaron en celdas de vidrio de 45 x 12.5 x12.5mm y se introdujeron en un espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Fisher Scientific® modelo BioMate 3) ajustado a una longitud de onda de 554nm, con el cual se determinó la absorbancia de las muestras extraídas del reactor fotocatalítico. Con la ayuda de la curva de calibración, se estimó la concentración de las alícuotas en función de su absorbancia.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GO Y rGO

3.1.1 EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL GRAFITO

Utilizando la celda electroquímica detallada en la sección 2.1.1 se procedió a oxidar el grafito. Al cabo de los 10 minutos que estuvo encendida la fuente de poder, se observó un cambio en la solución ácida, pasando de transparente a café oscuro, lo cual se ha reportado previamente como un indicio de oxidación de las partículas exfoliadas de grafito [34, 88].

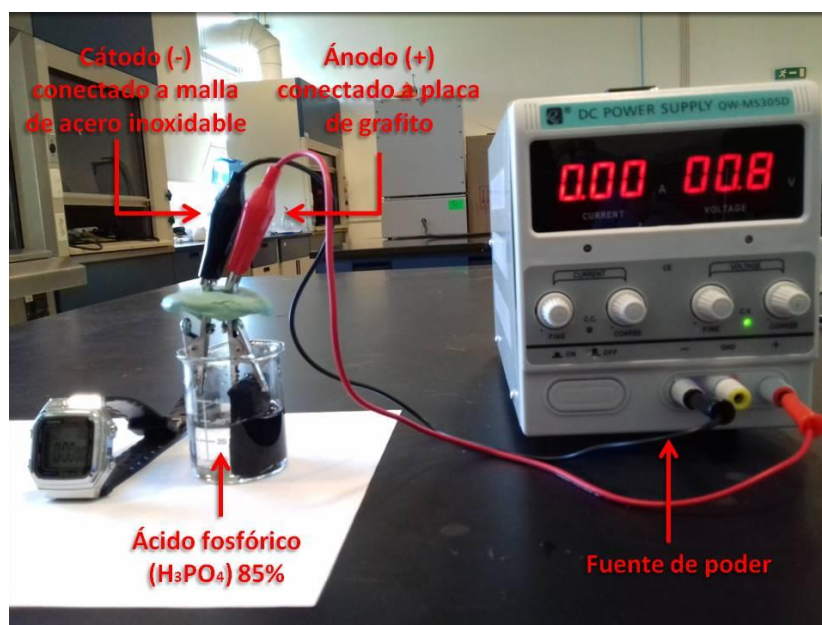


Figura 3.1 Arreglo experimental para la exfoliación electroquímica del grafito.

La dispersión ácido/GO fue neutralizada con KOH, separando las partículas de GO mediante filtrado al vacío; se lava posteriormente el filtrado con 1L de agua desionizada y se seca en una estufa a 60°C para después ser pulverizado en un mortero de ágata.



Figura 3.2 (a) Dispersión de GO tras 10min de exfoliación electroquímica. (b) Separación de partículas de GO por filtrado al vacío. (c) Lámina de GO tras secado a 60°C. (d) Polvo de GO tras pulverizar en mortero de ágata.

3.1.2 OBTENCIÓN DEL EXTRACTO ACUOSO DE NEEM

Hojas de neem frescas fueron lavadas y secadas de acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.1.2. Una vez que la coloración de las hojas pasa de verde intenso a café y las hojas se vuelven quebradizas (figuras 3.3 a y b), se procede a pulverizar las hojas en una licuadora para obtener un polvo más fino (figura 3.3 c).



Figura 3.3 (a) Hojas de neem recién recolectadas, (b) hojas de neem después de 3 días de secado a 60°C, (c) hojas de neem pulverizadas en licuadora y (d) extracto acuoso de neem (0.05g/mL)

Tras transcurrir las 2h de calentamiento a 90°C de las hojas pulverizadas de neem en agua desionizada, se observó una coloración café en extracto, como se aprecia en la figura 3.3 d. Al introducir tiras de papel indicador en el extracto acuoso de neem, se observó un pH aproximado de 6 en la solución.



Figura 3.4 Obtención de extracto acuoso de neem por calentamiento.

3.1.3 REDUCCIÓN DE GO CON EXTRACTO ACUOSO DE HOJAS DE NEEM

Para la reducción del GO, se mezclan 100mg del polvo obtenido con cantidades diferentes de extracto de neem (20, 40 y 60mL), añadiéndose agua desionizada para completar 100mL de solución acuosa, esto debido a que 1mg/mL fue la máxima cantidad de GO que fue posible dispersar en agua mediante ultrasonido. Las dispersiones GO/neem se colocaron en un sistema con agitación y reflujo (figura 3.5 b) a una temperatura debajo de 90°C, ya que encima de esa temperatura se degrada la mayoría de los componentes orgánicos presentes en las hojas de neem [83, 84]. La mezcla se deja reaccionando durante 48h. Transcurrido ese tiempo, las dispersiones se colocan en tubos de ensayo de teflón, se centrifugan y se decanta la parte

líquida lo mejor posible, adicionando más agua desionizada; el procedimiento se repite hasta que desaparece la coloración café turbia característica del extracto de neem y el agua de lavado es transparente. Los tubos de ensayo con el material lavado se colocaron en una estufa a 60°C durante 24h removiendo el sólido con una espátula metálica para después pulverizarlo manualmente en un mortero de ágata.

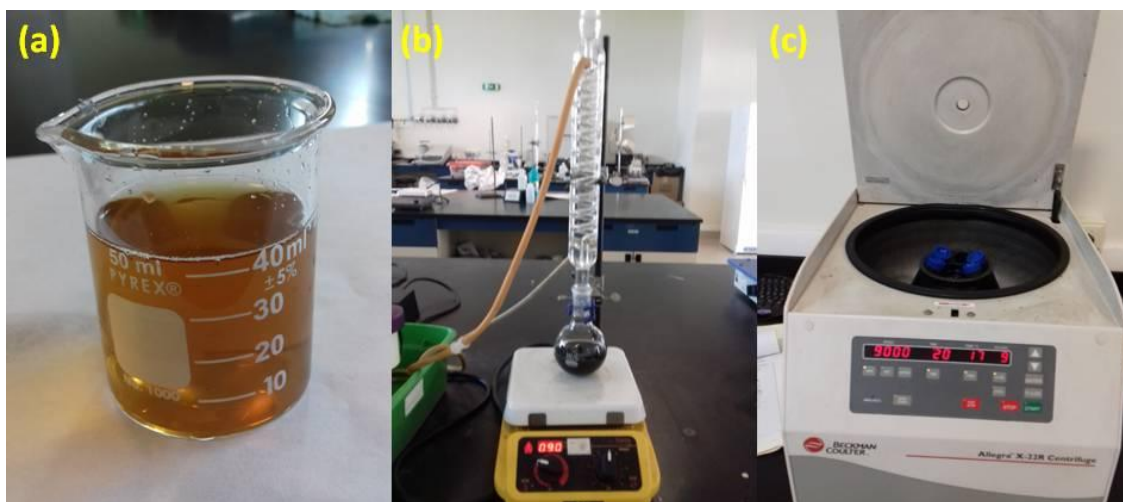


Figura 3.5 (a) Extracto de neem 0.05g/mL. (b) 100mg de GO en dispersión acuosa con extracto de neem. (c) Separación de rGO mediante lavado con agua desionizada y centrifugación.

3.1.4 CARACTERIZACIÓN DE GO Y rGO

La figura 3.6 muestra los difractogramas obtenidos para las muestras de grafito, GO y rGO que se sintetizaron. El difractograma del grafito muestra un pico intenso en el ángulo 26.46° el cual corresponde a la reflexión en el plano (002) de la estructura gráfica [89]. En el difractograma del GO, la intensidad del pico en 26.46° disminuye considerablemente, apareciendo un nuevo pico en

11.30° lo cual se ocasiona debido a la expansión entre las capas de grafito por la introducción de grupos funcionales que contienen oxígeno [90] y la consecuente distorsión del arreglo hexagonal de los átomos de carbono del grafito. Sin embargo, se sigue observando un pico menos intenso a 26.96°, indicando que la oxidación del grafito no fue completa.

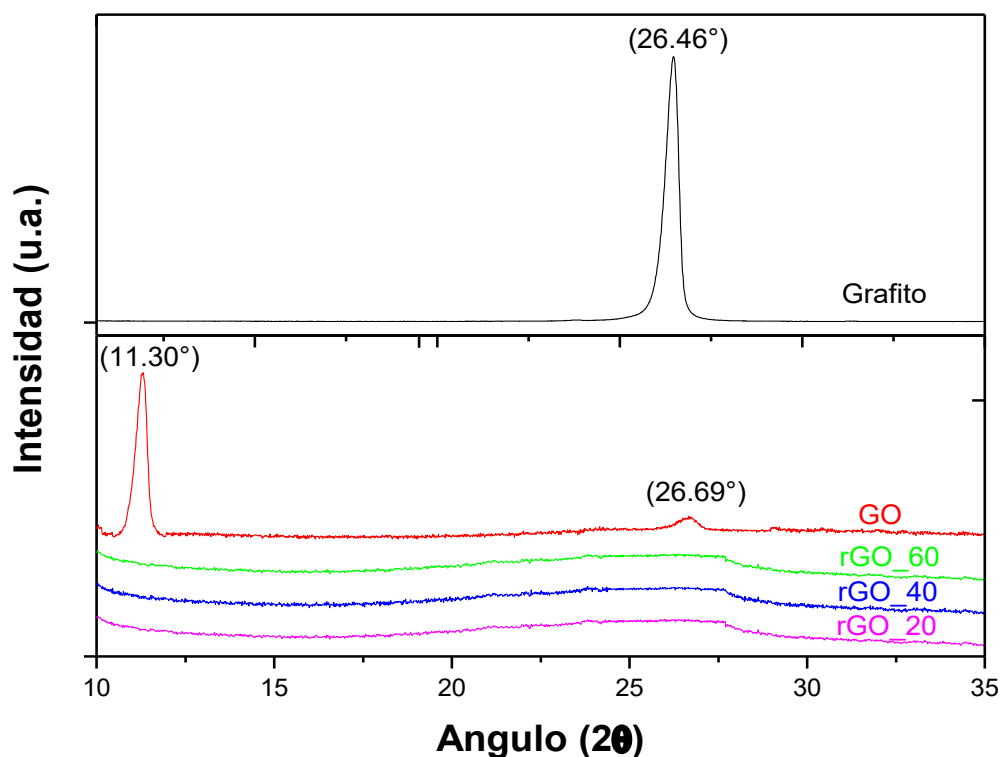


Figura 3.6 Patrones de difracción de rayos X en polvo de Grafito, GO y rGO.

En los difractogramas del rGO reducido con diferentes concentraciones del extracto de neem, se puede apreciar la desaparición del pico en 11.40° del GO lo cual es indicio de la remoción de impurezas de grupos funcionales de oxígeno que ocasionaban la distorsión de los planos de carbono. Además se observa la reaparición de picos bastante anchos con punto máximo en el ángulo

~27.49°, lo que se atribuye a la reestructuración de las láminas de carbono a una hibridación de tipo sp^2 . La baja intensidad de los picos obtenidos comparados con el que exhibe el grafito, se debe a que las hojas de carbono que se obtienen no poseen una orientación uniforme y se encuentran bastante desordenadas, lo que disminuye considerablemente las interferencias constructivas de los rayos X difractados.

Se puede calcular la distancia interplanar entre las láminas de carbono, d , mediante la ecuación de la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde n = orden de difracción (cualquier número entero $n = 1, 2, 3\dots$), λ = longitud de onda de la radiación de $CuK\alpha = 0.15406\text{nm}$ y θ = ángulo de difracción.

Con la ecuación de Scherrer se estimó el tamaño de cristalito de cada muestra de carbono. Usando la ecuación:

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}$$

donde D es el tamaño del cristalito, K es el factor de forma del cristalito (~0.90) y B es la anchura del pico difractado (FWHM – Full Width at Half-Maximum) obtenido por el ajuste gaussiano de la curva del pico [91]. Es posible hacer un estimado del número de láminas de carbono en cada cristalito dividiendo el tamaño de cristalito entre la distancia interplanar para cada muestra.

En la tabla 3.1 se reportan los valores calculados para tamaño de cristalito, distancia interplanar y número de láminas de carbono por cristalito para cada muestra estimados con la Ley de Bragg y la ecuación de Scherrer.

Tabla 3.1 Estimados de tamaño de cristalito, distancia interplanar y número de láminas de carbono por cristalito de las muestras analizadas por XRD.

Muestra	D (nm)	d (nm)	Láminas de carbono por cristalito
Grafito	18.84	0.3366	55.97
GO	22.23	0.7824	28.41
rGO_20	1.19	0.3242	3.67
rGO_40	1.18	0.3234	3.65
rGO_60	1.19	0.3230	3.68

Para corroborar la oxidación del grafito y la posterior remoción de los grupos funcionales de oxígeno en las muestras de rGO, se realizó un análisis de espectroscopia de infrarrojo, el resultado se aprecia en la figura 3.7.

El espectro IR del grafito exhibe una banda ancha que se extiende desde ~ 3650 hasta 2970 cm^{-1} la cual se atribuye a las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces $O - H$. Este grupo funcional se encuentra presente en la muestra de grafito debido a que trazas de humedad ambiental pudieron adsorberse en la superficie de la muestra. Además se puede observar una banda en 1632 cm^{-1} la cual corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces $C = C$.

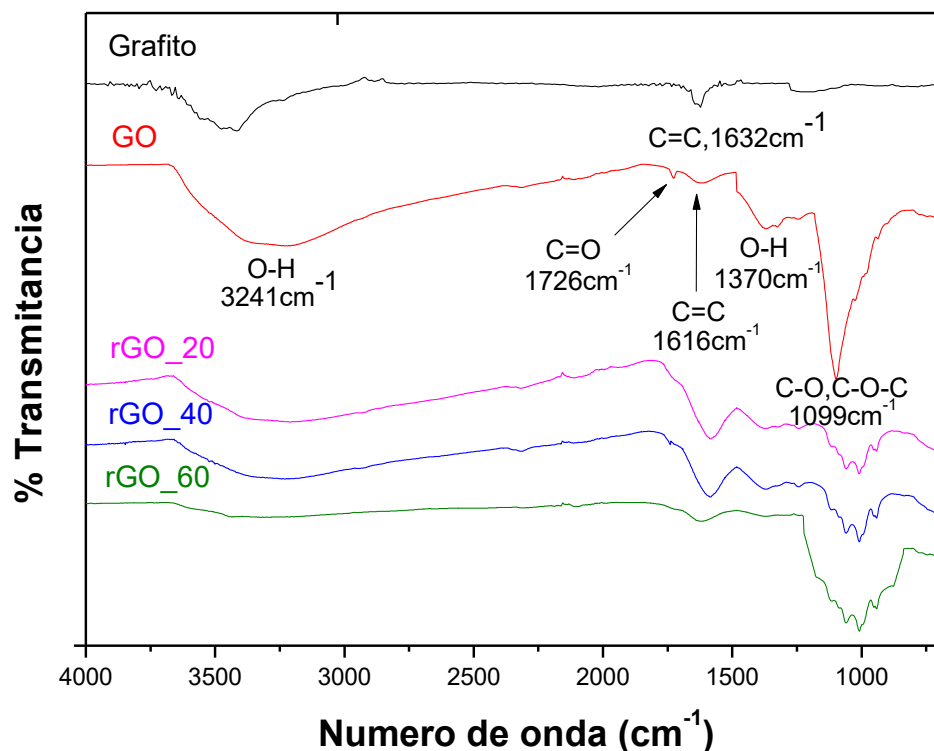


Figura 3.7 Espectros ATR del grafito, GO y rGO.

En el espectro de GO se puede observar un ensanchamiento en la banda característica del grupo funcional $O - H$ que se extiende desde ~ 3670 hasta 2430 cm^{-1} además de ser más intensa. También se pueden observar bandas características de una estructura oxigenada. En 1726cm^{-1} se observa la banda característica de las vibraciones de los enlaces de tipo carbonilo y carboxilo $C = O$; la banda a 1370cm^{-1} corresponde a vibraciones de enlaces tipo $O - H$; por último, la banda que se observa a 1099cm^{-1} es característica de los grupos epoxi $C - O - C$ y alcoxi $C - O$. Los resultados anteriores muestran que el GO contiene una estructura con abundantes grupos funcionales de oxígeno. La banda que se observa a 1616cm^{-1} corresponde a los enlaces $C = C$ y es menos

intensa que en la muestra de grafito, indicando un decremento en la cantidad este tipo de enlaces.

Los espectros de las muestras de rGO muestran una disminución en la intensidad de las bandas asociadas a los grupos funcionales con oxígeno. La banda característica del grupo funcional $O-H$ no es tan intensa ni tiene una amplitud tan grande como en el GO. La banda de absorción de los grupos funcionales carbonilo y carboxilo $C=O$ que en el espectro de GO se ubica en 1726cm^{-1} desaparece por completo al reducir con extracto de neem. La banda de los grupos epoxi $C-O-C$ y alcoxi $C-O$ disminuye su intensidad en los espectros de rGO, sin embargo, se puede apreciar un ensanchamiento en dicha banda en el rango de 1100cm^{-1} a 900cm^{-1} la cual se atribuye a vibraciones de estiramiento de los enlaces $Si-O$ que se encuentra presente hasta en un 2.58% de composición química en las hojas de neem [92]. Es evidente que a medida que se añadió una mayor concentración de extracto de neem se incrementó la intensidad de las bandas atribuidas al SiO_2 lo cual indica que la adsorción de SiO_2 ocurre de manera proporcional a la cantidad de agente reductor que se utiliza. La banda característica del grupo funcional $C=C$ localizada a 1632cm^{-1} en el espectro de grafito y a 1616cm^{-1} en el espectro de GO tiene un corrimiento a un número de onda menor ($\sim 1600\text{cm}^{-1}$) en las muestras de rGO además de que se incrementa su intensidad indicando la restauración de los enlaces entre carbono, lo cual aunado a la disminución en intensidad de las bandas de grupos funcionales de oxígeno indica una reducción parcial del GO.

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización no destructiva que es ampliamente usada para caracterizar materiales de carbono de tipo gráfíto, ya que puede otorgar información acerca del tamaño de cristalito, agrupamiento de la fase sp^2 , presencia de hibridación sp^2 - sp^3 , desorden de cristales por introducción de impurezas químicas, número de hojas de grafeno, entre otras [93]. Las principales bandas que se pueden encontrar en los espectros Raman de materiales de carbono con estructura gráfíica son la G y la D. La banda G, ubicada a $\sim 1580\text{cm}^{-1}$, se puede encontrar en todos los materiales de carbono con hibridación sp^2 . Dicha banda se debe a las vibraciones de estiramiento de los enlaces $C - C$ y su existencia no requiere la presencia de anillos aromáticos. A medida que el grafito pierde su orden estructural, ya sea por la introducción de defectos cristalinos (adsorción de oxígeno u otros en la red) o por la diferencia en la orientación entre las láminas de carbono, comienzan a aparecer nuevas bandas en el espectro Raman [94]. La banda D, ubicada a $\sim 1345\text{cm}^{-1}$, se comienza a hacer presente en los espectros de materiales de carbono, cuya estructura no difiere mucho a la del grafito, pero con un grado de desorden significativo respecto al mismo y su origen se debe a los movimientos radiales de los átomos de carbono en los anillos aromáticos [95]. La relación en la intensidad entre ambas bandas (I_D/I_G) indica el grado de desorden estructural relacionado con la cantidad de defectos, la orientación de las láminas de carbono y bordes de láminas [96]. En la figura 3.8 se pueden apreciar los espectros Raman que se de las muestras de grafito, GO y rGO.

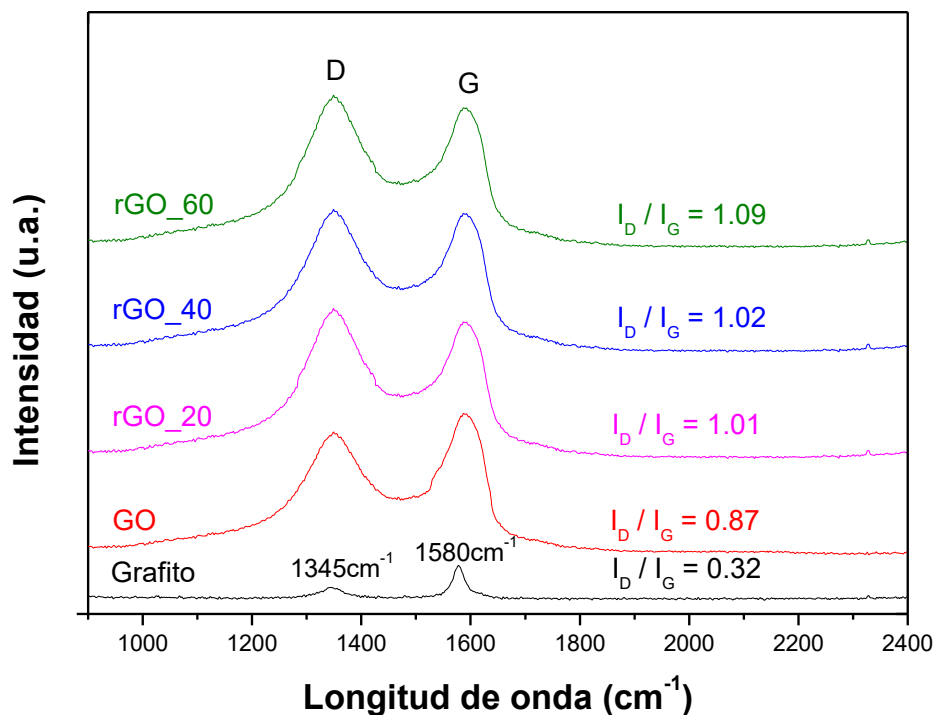


Figura 3.8 Espectros Raman y relación I_D/I_G de grafito, GO y rGO

En el espectro del grafito se observa que la intensidad de la banda G (1580cm^{-1}) es significativamente más grande que las de la banda D (1345cm^{-1}) teniendo una relación $I_D/I_G = 0.32$. Ese resultado indica una baja cantidad de defectos y/o desorden en el material ocasionado principalmente por las moléculas de agua cristalizadas y/o adsorbidas dentro de la estructura, como lo muestra el espectro IR. El espectro de GO muestra un incremento significativo en la relación $I_D/I_G = 0.87$ lo cual se debe a la disminución de enlaces tipo sp^2 entre átomos de carbono por el intercalamiento de grupos funcionales oxigenados durante la exfoliación electroquímica. El resultado concuerda con el espectro infrarrojo, donde se confirma una mayor cantidad de grupos funcionales de oxígeno comparado con la muestra de grafito que solo contiene

el grupo funcional $-OH$. Al efectuar la reducción de las muestras de GO con extracto de neem la relación I_D/I_G incrementa a valores de 1.01 – 1.09, que se atribuyen a una extensa variación en la orientación de los planos hexagonales de carbono. Debido a que el espectro de IR muestra una menor cantidad de grupos funcionales presentes en las muestras, se sugiere que la reducción del GO ocasiona la fragmentación de la estructura dando como resultado una gran cantidad de dominios con estructura de tipo grafeno de diferentes tamaños. La relación I_D/I_G que se obtiene para la muestra rGO_60 (1.09) se aproxima a los valores que se han obtenido mediante la reducción de GO con hidrazina (1.20 – 1.25) el cual es uno de los mejores reductores de GO [64, 74, 97].

En la figura 3.9 se observan las imágenes obtenidas mediante SEM de las muestras de grafito y GO y rGO. El polvo de grafito se obtuvo limando la placa de grafito, en consecuencia, sus partículas son relativamente grandes, del orden de micras, y con mucha variación en su morfología.

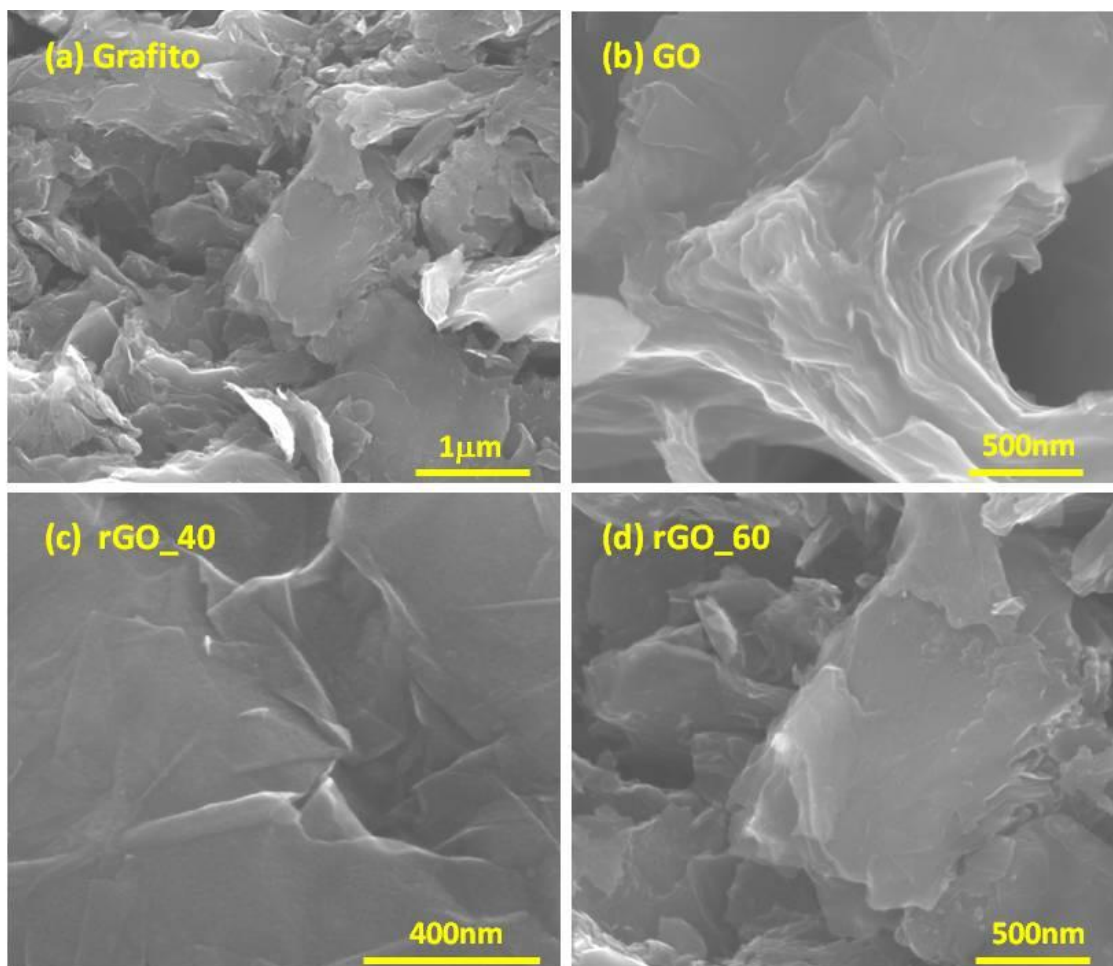


Figura 3.9 Imágenes de SEM de (a) grafito, (b) GO, (c) rGO_40 y (d) rGO_60.

La figura 3.9 (b) muestra una serie de hojas de GO con espesores bastante finos, del orden de nanómetros, indicando una buena exfoliación del grafito durante el proceso de oxidación. Debido a los grupos funcionales de oxígeno presentes en la muestra, se aprecia una distorsión considerable en las láminas. Además, los átomos de oxígeno pueden formar enlaces entre las distintas láminas de carbono, dificultando su separación e incrementando la cantidad de hojas en el sustrato como se observa en la imagen.

Las micrografías de las muestras de óxido de grafeno reducido (rGO_40 y rGO_60) muestran pliegos finos con arrugas correspondientes a una morfología bidimensional, libre de impurezas, y más delgados que la muestra de GO debido a la remoción de grupos funcionales de oxígeno y a la restauración de enlaces de tipo sp^2 . Lo anterior ocasiona una separación más fácil entre las capas y, en consecuencia, un menor número de láminas se adhiere a la superficie del sustrato.

3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS ZnS-rGO

Una vez que se observó que el extracto de neem redujo las muestras de GO, se buscó una manera de incorporarlas a partículas de ZnS. Debido a la dificultad que representa separar rGO mediante la técnica de filtrado al vacío, su incorporación a las partículas de ZnS se realizó por un proceso de precipitación *in situ* descrito en la sección 2.2

Transcurridas las 48 horas de reducción de GO con extracto de hojas de neem, los 100mL de dispersión acuosa rGO/extracto de neem se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 250mL y se añadieron los precursores de ZnS, $Na_2S \cdot 9H_2O$ (2.5g) y $ZnCl_2$ (1.5g). La dispersión con precursores se colocó en agitación a temperatura ambiente durante 2h, tiempo en el que se formó un precipitado de color gris, indicando la incorporación de rGO a las partículas de ZnS, ya que estas poseen un color blanco. Los precipitados de ZnS-rGO fueron filtrados al vacío y lavados con 1L de agua desionizada. Posteriormente, los filtrados se secaron a 60°C durante 24h y pulverizados en mortero de ágata.

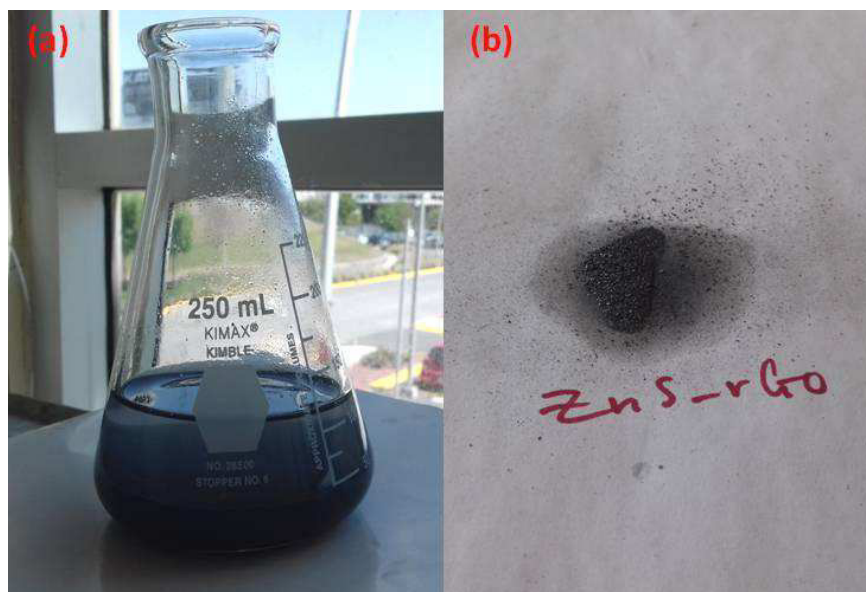


Figura 3.10 (a) Precipitado de ZnS-rGO. (b) Compósito ZnS-rGO tras secado y pulverizado.

Las muestras en polvo fueron caracterizadas por difracción de rayos x y los difractogramas se muestran en la figura 3.11. El difractograma del ZnS exhibe tres picos localizados en los ángulos 28.74° , 47.90° y 56.51° que corresponden a los planos (111), (220) y (311) respectivamente, y son característicos de una estructura tipo blenda (estructura cúbica con grupo espacial F-43m), coincidiendo con los picos reportados por la ficha JCPDS65-1691 [98] y no se observan impurezas. En los difractogramas de las muestras de ZnS-rGO no se aprecia el pico que aparecía en el ángulo 27.49° en todas las muestras de rGO (figura 3.6) lo cual se debe principalmente a dos razones: (1) la cantidad de rGO presente en los compósitos ZnS-rGO es mucho menor a la de ZnS y (2) el pico de rGO, ubicado en 27.49° , es opacado por el pico del plano (111) del ZnS (28.74°) [99-101]. Sin embargo, el pico de rGO se puede apreciar levemente en el difractograma de la muestra ZnS-rGO_40. Con la

ecuación de Scherrer se determinó el tamaño de cristalito, D_{111} , de las muestras siendo 33.6, 29.7, 23.4, y 28.2nm para las muestras de ZnS, ZnS-rGO_20, ZnS-rGO_40 y ZnS-rGO_60 respectivamente.

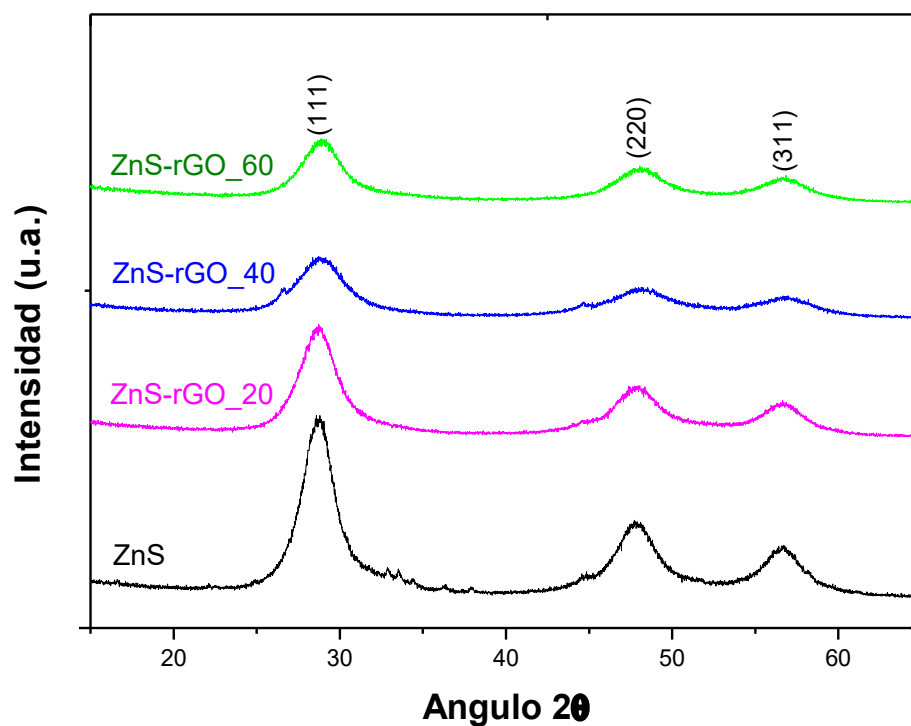


Figura 3.11 Patrones de difracción de rayos X en polvo de ZnS, ZnS-rGO_20, ZnS-rGO_40 y ZnS-rGO_60.

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las muestras, se observan en las figuras 3.12 y 3.13.

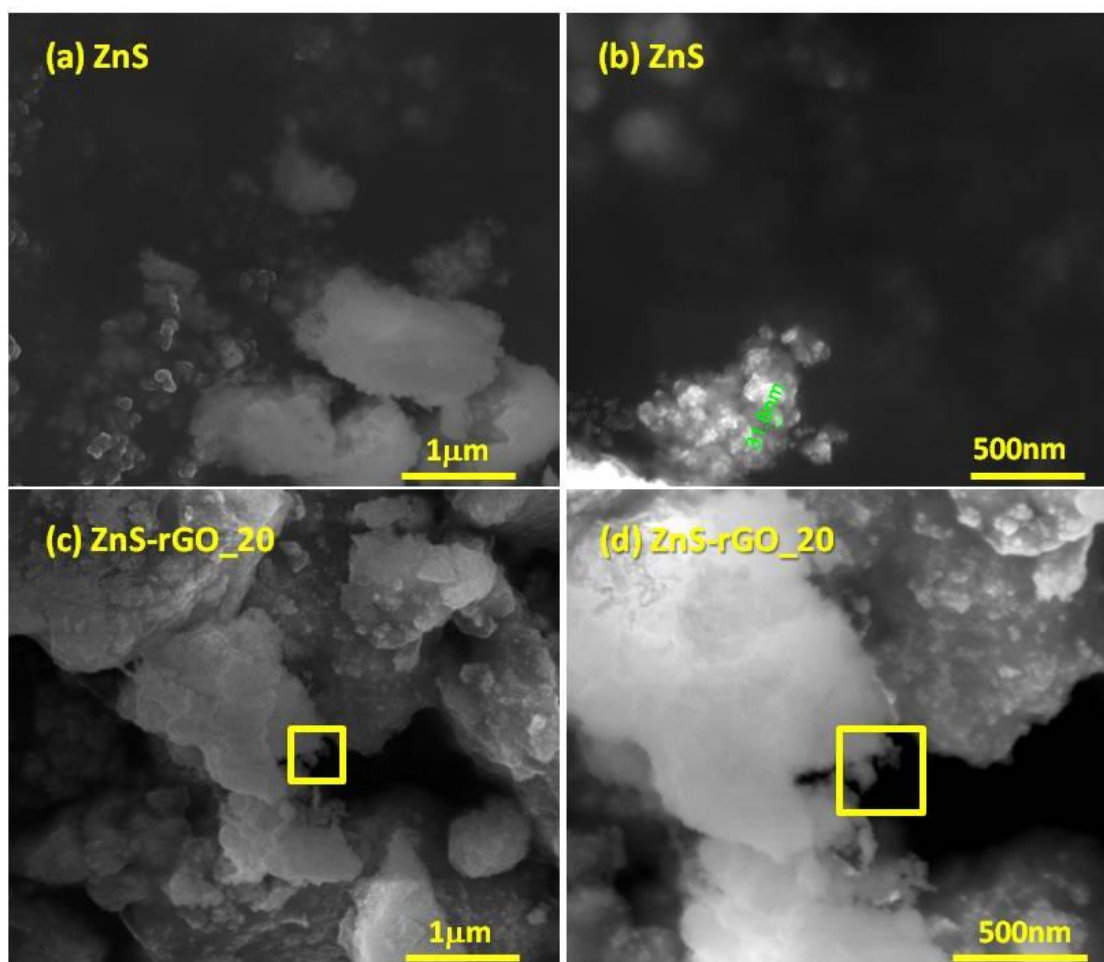


Figura 3.12 Imágenes obtenidas por SEM para (a), (b) ZnS y (c), (d) ZnS-rGO_20 a 60,000 y 120,000 magnificaciones respectivamente.

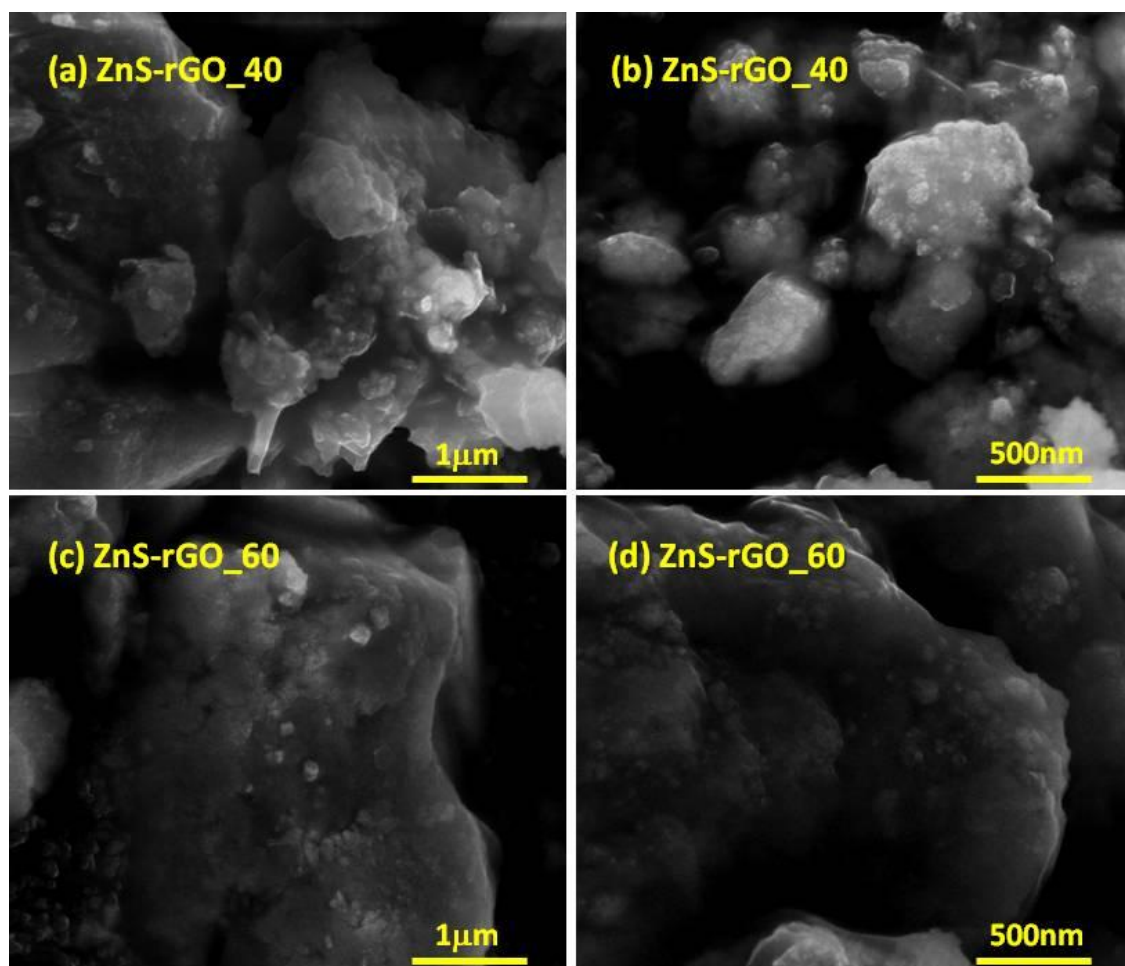


Figura 3.13 Imágenes obtenidas por SEM para (a), (b) ZnS-rGO_40 y (c), (d) ZnS-rGO_60 a 60,000 y 120,000 magnificaciones respectivamente.

De las imágenes obtenidas se puede apreciar que todas las muestras constan de aglomerados de partículas con una variación muy amplia de tamaños y sin orden definido. Para la muestra de ZnS se llegaron a observar partículas de hasta 31.6nm en algunas zonas de la muestra. Al observar las muestras de ZnS que contienen rGO (figura 3.13), no se observó un cambio significativo respecto al orden de los aglomerados ni al tamaño en las partículas. En los bordes de los aglomerados se pueden apreciar las partículas

que componen toda la estructura las cuales se encuentran en un rango de tamaño de nanómetros, por lo que se puede decir que los materiales sintetizados son nanoestructurados. El cambio más significativo que se observó fue respecto a la rigidez del material, ya que al incorporar GO se observaron rupturas y cortes de cizalla en la superficie de los materiales, indicando un aumento en la dureza y fragilidad respecto a las partículas sin rGO. Lo anterior se observó empíricamente mediante la pulverización mecánica en un mortero de ágata de los materiales sintetizados, siendo el ZnS el más suave al tacto y las otras muestras presentaban superficies más quebradizas y ásperas. En la figura 3.14 se aprecian aglomerados de ZnS-rGO_40 fracturados y zonas con cizallas en la superficie del material (recuadros) al incorporar rGO.

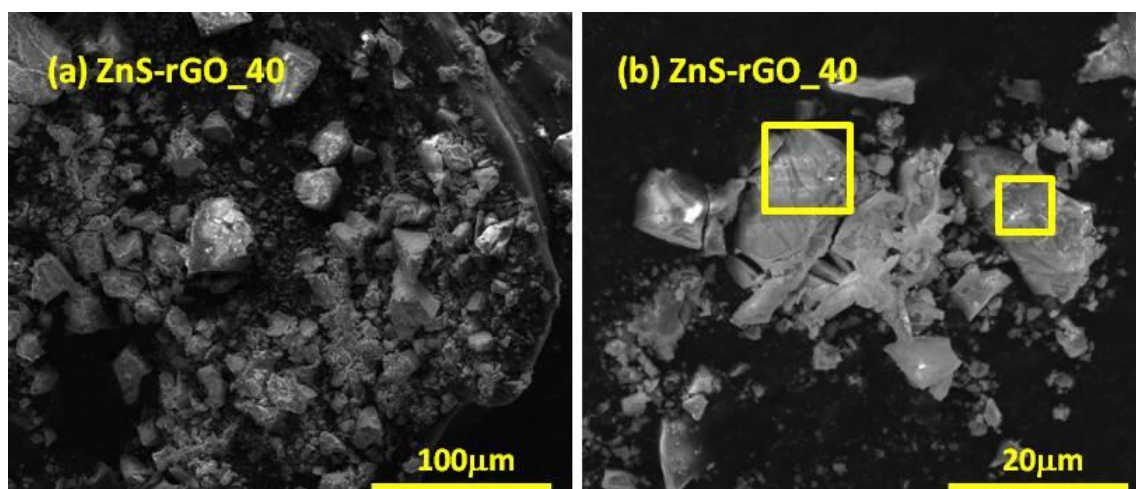


Figura 3.14 Imágenes obtenidas por SEM para ZnS-rGO_40 a (a) 1,000 magnificaciones y (b) 4,000 magnificaciones.

Debido a que al incorporar rGO a las muestras no se incrementó el tamaño de partícula (incluso los tamaños de partícula calculados con la ecuación de Scherrer muestran una disminución en el tamaño de las partículas

que forman los compósitos) se sugiere que las láminas de rGO previenen la aglomeración de las partículas de ZnS durante su nucleación y crecimiento.

Para conocer la composición química en las muestras de ZnS-rGO se utilizó la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDAX). Las figuras 3.15-3.18 muestran la composición elemental de cada muestra preparada. El análisis EDAX en la muestra de ZnS (figura 3.13) se realizó de manera puntual y se determinó solo contiene zinc y azufre. El porcentaje atómico muestra una proporción estequiométrica de casi 50% para cada elemento y no contiene impurezas. El pico que se observa a $\sim 1.50\text{keV}$ pertenece al aluminio, el sustrato donde se depositó la muestra para realizar el análisis, y se encuentra debido a que el espesor de la capa de ZnS sobre el sustrato era muy fino. Los análisis EDAX de las muestras de ZnS-rGO se realizaron sobre regiones de aproximadamente $1\mu\text{m}^2$ y en las figuras se observa un aumento en la cantidad de carbono respecto al oxígeno a medida que se añade mayor cantidad de agente reductor (extracto de neem 0.05g/mL) mientras el porcentaje másico de Zn y S se mantiene casi constante. Haciendo una relación entre el porcentaje en masa de C/O, se observa que aumenta de 0.32 en la muestra ZnS-rGO_20 hasta 1.12 en la muestra ZnS-rGO_60, confirmando los análisis previos (XRD, Raman e IR) respecto a la disminución de oxígeno en las muestras de GO.

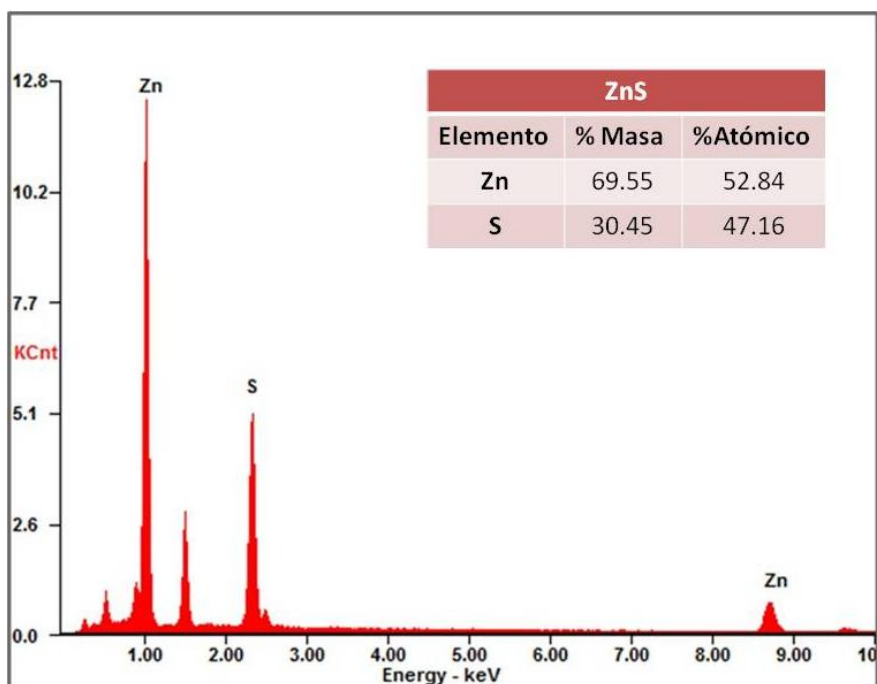


Figura 3.15 Análisis elemental por EDAX de la muestra ZnS.

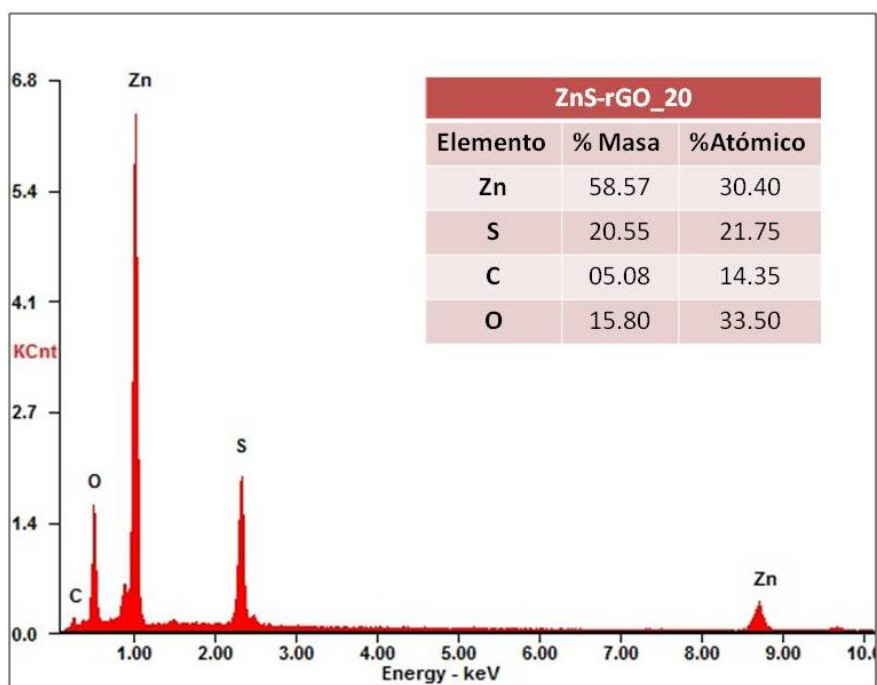


Figura 3.16 Análisis elemental por EDAX de la muestra ZnS-rGO₂₀.

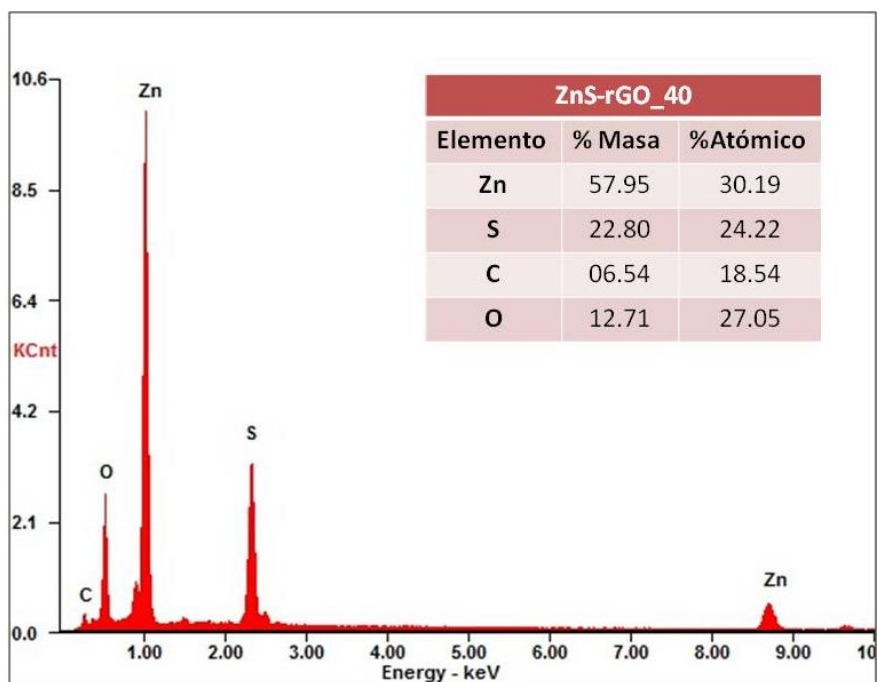


Figura 3.17 Análisis elemental por EDAX de la muestra ZnS-rGO_40.

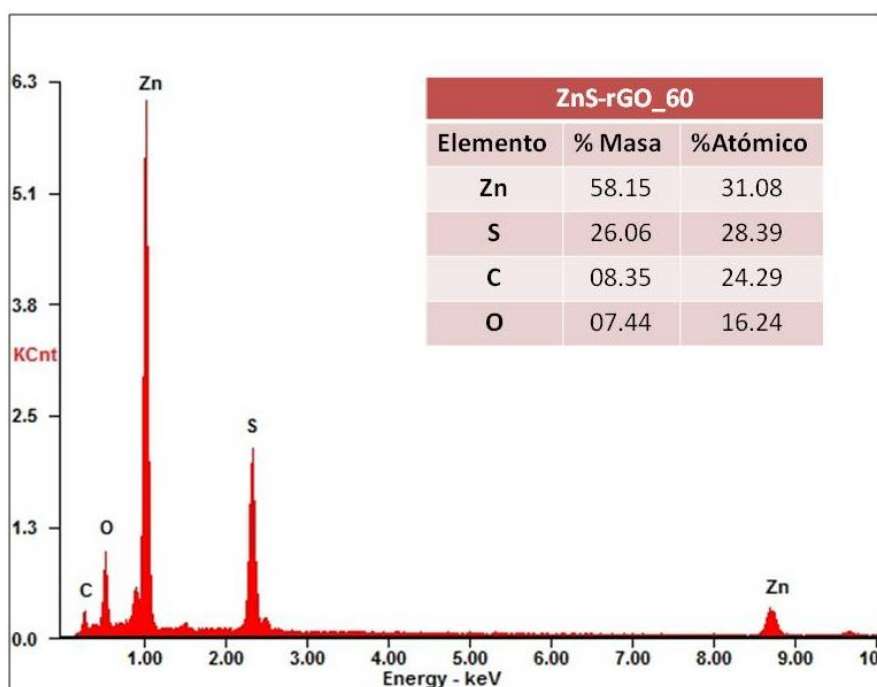


Figura 3.18 Análisis elemental por EDAX de la muestra ZnS-rGO_60.

En las figuras 3.19 y 3.20 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de las muestras sintetizadas. De acuerdo a la clasificación de isotermas desarrollada por deBoer & Brunauer [102] y complementada por Gregg & Sing [103], las tendencias de las curvas corresponden al tipo IV, el cual corresponde a materiales mesoporosos (diámetro de poro entre 2 y 50nm [104]) con una alta energía de adsorción. Una característica de las curvas tipo IV, es que presentan histéresis y se debe a que una cantidad significativa de N_2 queda capturada dentro de los poros del material durante la desorción. A su vez, existe una clasificación para las curvas de histéresis según la forma que presentan y otorgan información acerca de la morfología de poro que contienen [105]. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC [106], la curva de histéresis para ZnS (figura 3.19) corresponde al tipo H3, cuyas características son que los poros poseen morfologías agrietadas con baja curvatura y la rigidez en los aglomerados de la estructura es baja [107]. Al incorporar rGO a las partículas de ZnS, la forma de las isotermas cambia a una de tipo H2 (figura 3.20), indicando que los poros se vuelven más amplios y estrechos además de presentar interconexiones entre ellos dentro de la estructura. Lo anterior concuerda con las observaciones de SEM, que indican un cambio en la morfología de los agregados de ZnS-rGO comparado con los de ZnS donde se observó que las estructuras presentaban zonas con cizallas (incremento en la fragilidad del material) lo que pudo ocasionar una mayor cantidad de grietas dentro de los materiales.

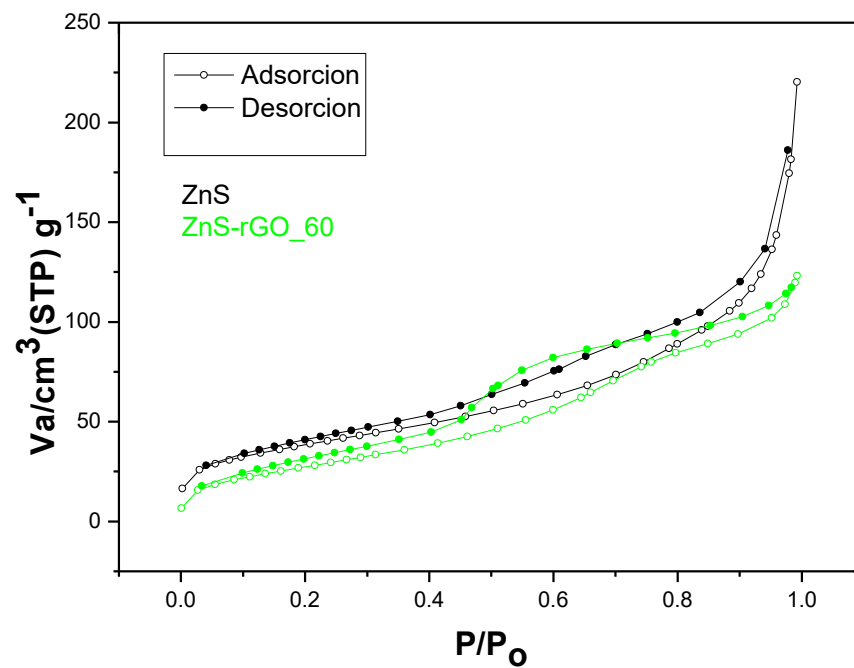


Figura 3.19 Isothermas de adsorción-desorción para Zns y ZnS-rGO₆₀

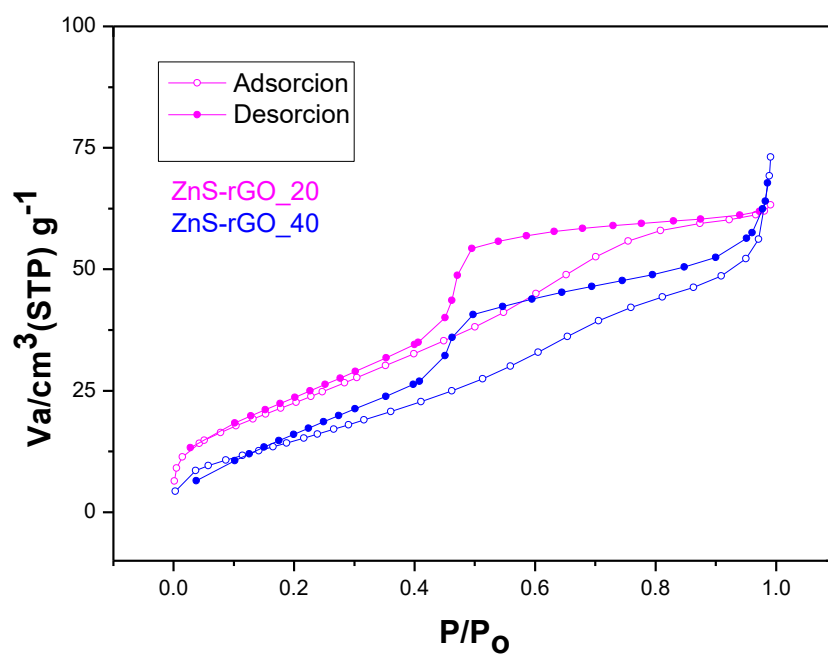


Figura 3.20 Isothermas de adsorción-desorción para ZnS-rGO₂₀ y ZnS-rGO₄₀

Los valores de área superficial en las muestras obtenidos por el método BET se resumen en la tabla 3.2. Se aprecia un decremento en el área superficial a medida que el GO incorporado a las partículas de ZnS se encuentra más reducido debido a que cada vez posee una mayor cantidad de área superficial y puede penetrar más profundamente los aglomerados de ZnS. Sin embargo, se observó que la incorporación de rGO también modifica las propiedades estructurales del ZnS, por lo que llega un punto en el que la estructura se vuelve más frágil, y promueve el incremento en la cantidad de fracturas, aumentando nuevamente el área superficial en la muestra, como se aprecia en la muestra de ZnS-rGO_60.

Tabla 3.2 Área superficial de las muestras sintetizadas, obtenidas por el método BET.

Muestra	Área superficial (m ² /g)
ZnS	136.42
ZnS-rGO_20	88.78
ZnS-rGO_40	60.79
ZnS-rGO_60	105.09

Para conocer el rango de longitud de onda λ en la cual las muestras absorben mayor cantidad de fotones provenientes de la luz, se utilizó la técnica de espectroscopia Ultravioleta-Visible por reflectancia difusa. En la figura 3.21 se observan los espectros que se obtuvieron para cada muestra. Se observa que la muestra de ZnS exhibe un incremento (salto de energía) en la absorción de energía de fotones con una longitud de onda es menor a 400nm y tiene el potencial de ser activado por luz visible para su aplicación en procesos de fotocatalisis. Al incorporar rGO a las partículas de ZnS, las muestras son

capaces de absorber energía de fotones con longitudes de onda más grandes, incrementando la capacidad de absorción proporcionalmente con el grado de reducción del GO. Lo anterior se debe a dos razones: 1) una disminución en la banda de energía prohibida (bandgap) de las muestras y 2) un incremento en la rapidez de transporte de electrones debido a las propiedades de conducción electrónica del grafeno. La forma de los espectros obtenidos para las muestras de ZnS-rGO se asemeja a la de trabajos previamente realizados respecto a la síntesis de estos compósitos donde el cambio en la pendiente del espectro de absorción se vuelve cada vez menor y no es tan abrupto como en las partículas de ZnS [41, 43, 48, 108].

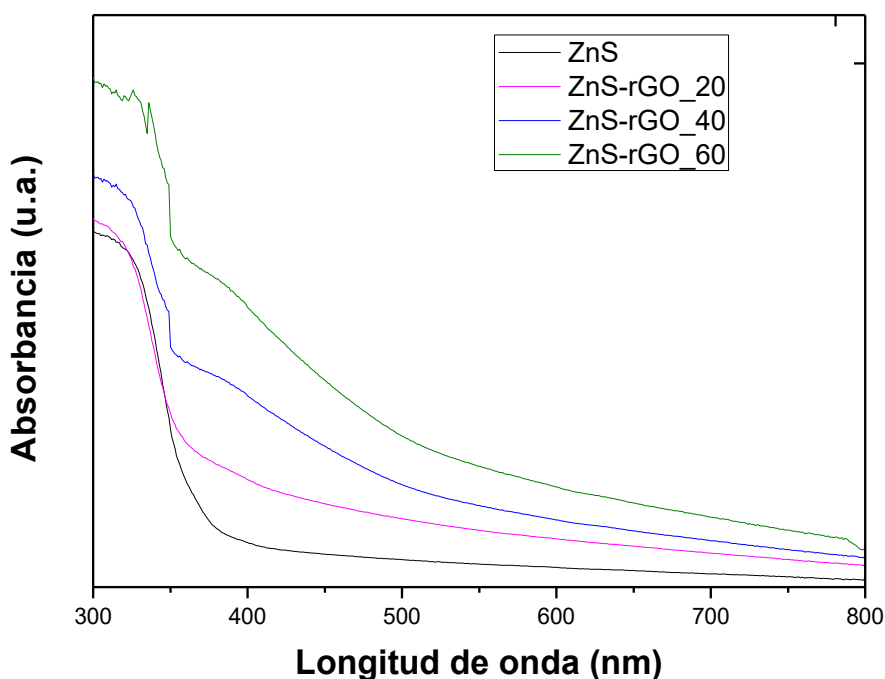


Figura 3.21 Espectros de reflectancia difusa de las muestras ZnS y ZnS-rGO.

Se puede realizar un cálculo aproximado del bandgap de las muestras por el procedimiento descrito por Jorge Ibanez et al. [109]. En dicho método se traza una recta en la pendiente del salto de energía de los espectros de la muestra y tomando el valor de longitud de onda λ que resulta de la intersección con el eje de las abscisas se calcula la energía de la banda prohibida E_g de acuerdo a la ecuación:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en el vacío y λ es el valor de la longitud de onda estimado. Los valores del bandgap estimados según el método anteriormente descrito se pueden observar en la tabla 3.3 donde se puede ver como disminuye el bandgap en cada muestra.

Tabla 3.3 Valores estimados de la energía de la banda prohibida (eV) para cada muestra sintetizada.

Muestra	Energía de banda prohibida (eV)
ZnS	3.36
ZnS-rGO_20	3.34
ZnS-rGO_40	3.29
ZnS-rGO_60	3.24

3.3 PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS CON ZnS Y ZnS-rGO

Antes de realizar las pruebas de fotocatálisis, se realizó una curva de calibración para obtener una relación matemática que permitiera calcular la concentración de RhB en función de la absorbancia registrada. Se prepararon

soluciones de RhB a distintas concentraciones (0.5, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 ppm) y se colocaron en celdas de vidrio de 45 x 12.5 x 12.5mm. Las celdas se colocaron dentro del espectrofotómetro ajustado a una longitud de onda de 554nm, longitud de onda a la cual la RhB registra máxima absorción [110], y se obtuvieron sus absorbancias correspondientes. La figura 3.22 muestra los resultados que se obtuvieron donde se puede observar que los datos varían de forma lineal y también se presenta el ajuste matemático correspondiente ($R^2=0.999$), el cual se puede reacomodar y obtener la ecuación:

$$[RhB]_{ppm} = \frac{Absorbancia + 0.0054}{0.2614}$$

que permite calcular la concentración de RhB en función de su absorbancia.

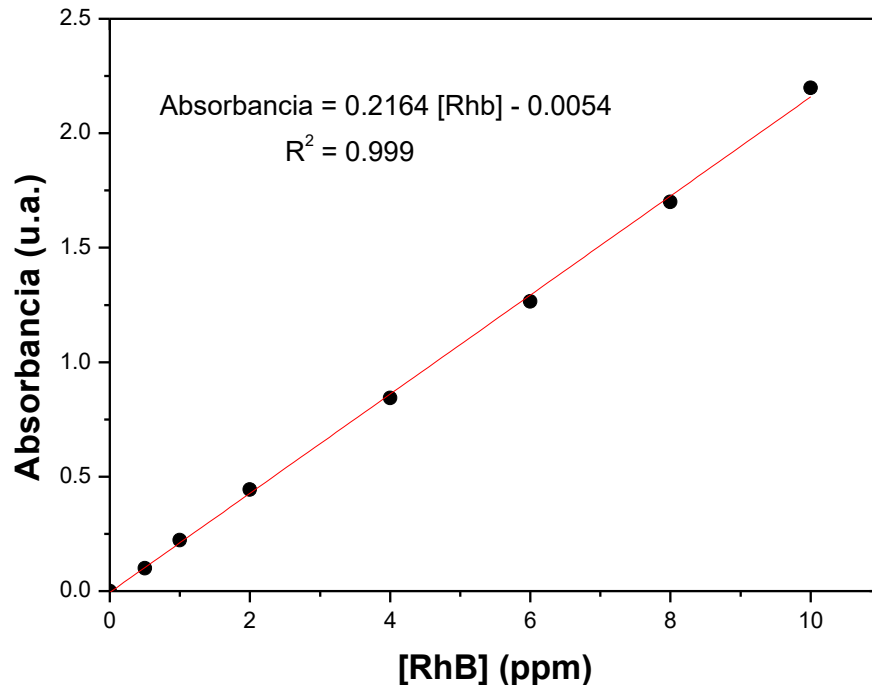


Figura 3.22 Curva de calibración de RhB a $\lambda = 554\text{nm}$.

Para observar el efecto aislado de la radiación emitida por la lámpara de Xenón en la solución acuosa de RhB 5ppm se realizó una prueba irradiando 250mL de la solución en ausencia de fotocatalizador. La línea roja de la figura 3.23 presenta el comportamiento de la concentración de la solución al ser irradiada durante 24h y no se observa una variación significativa por lo que se puede descartar el fenómeno de fotólisis durante ese intervalo de tiempo.

En la gráfica se puede observar que los compósitos ZnS-rGO degradan más rápidamente la solución de RhB y además se pueda apreciar que en las muestras que se sintetizaron con una mayor cantidad de agente reductor (GO mejor reducido), el proceso de fotocátalisis es más rápido, incrementado en

parte por las propiedades de conducción electrónica del grafeno y, por otra, por el incremento en la cantidad de área superficial (ZnS-rGO_60), aumentando la cantidad de especies orgánicas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador..

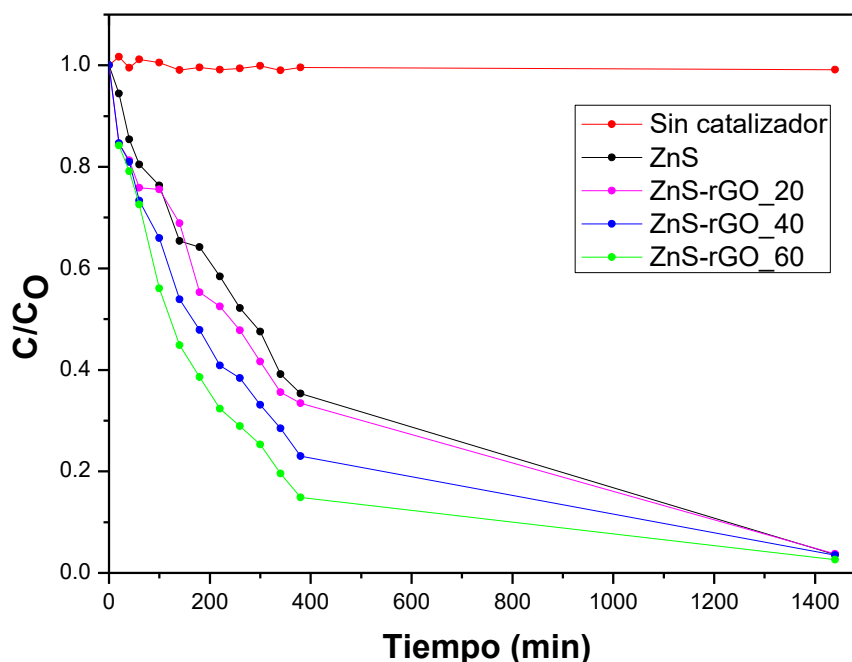


Figura 3.23 Evolución de la concentración de RhB (5ppm) durante su degradación fotocatalítica por ZnS y ZnS-rGO.

Graficando $-\ln(C/C_0)$ vs *tiempo*, se obtiene una serie de datos con una tendencia aparentemente lineal por lo que se sugiere que la reacción de descomposición de RhB es de primer orden y sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood, en donde la pendiente de cada recta representa la constante de velocidad (k) aparente de la reacción fotocatalítica. El tiempo de vida media ($t_{1/2}$), es decir, el tiempo en el cual la concentración del contaminante orgánico

llega a la mitad de su concentración inicial (C_0), se puede calcular con la ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

la cual es válida para reacciones de primer orden [111].

En la figura 3.24 se muestran las rectas de los ajustes lineales obtenidos y en la tabla 3.4 los datos calculados de constante de velocidad (k) y tiempo de vida media ($t_{1/2}$) para cada muestra de fotocatalizador.

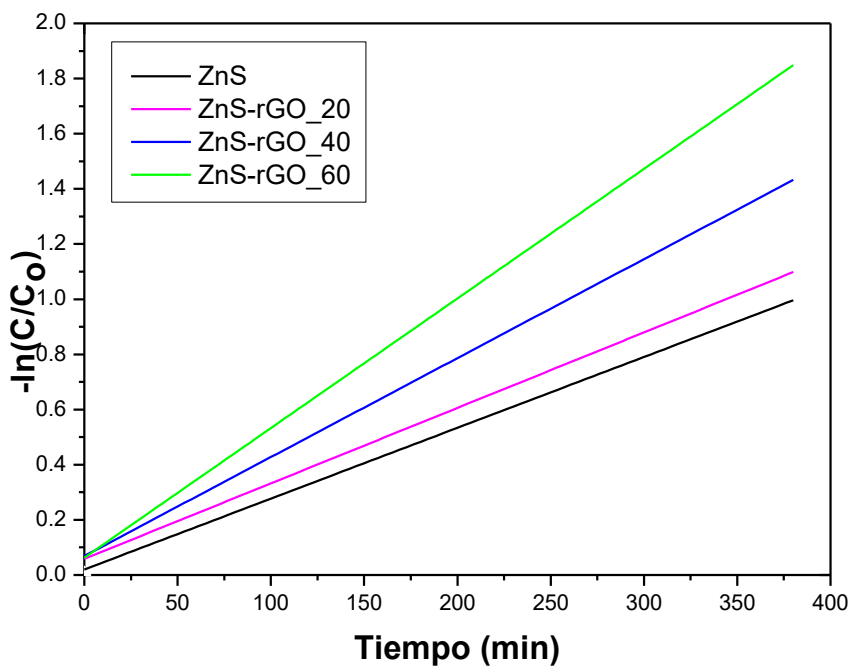


Figura 3.24 Modelo de Langmuir-Hinshelwood (ajuste lineal de $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo) para cada fotocatalizador.

Tabla 3.4 Constante de velocidad y tiempo de vida media para cada fotocatalizador, calculados por el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Muestra	$k \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$
ZnS	2.57	269.71
ZnS-rGO_20	2.74	252.97
ZnS-rGO_40	3.59	193.08
ZnS-rGO_60	4.70	147.48

Es evidente que entre más reducido se encuentre el GO incorporado a las partículas de ZnS, se promoverá el transporte electrónico durante el proceso de fotocatálisis y, en consecuencia, disminuirá el tiempo necesario para degradar las moléculas de RhB.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- Se desarrolló un nuevo método por química verde para reducir GO usando extracto acuoso de hojas de neem, el cual demostró ser capaz de remover las impurezas de oxígeno enlazadas a la superficie del GO y se observó que el grado de reducción obtenido en cada muestra es proporcional a la cantidad de extracto agregado.
- Se logró sintetizar compósitos ZnS-rGO mediante una reacción de precipitación *in situ* añadiendo los precursores a una dispersión de rGO. Los compósitos sintetizados de esta manera exhibieron cambios de morfología, porosidad y de propiedades mecánicas respecto a las partículas de ZnS.
- La incorporación de rGO (sintetizado por un método de química verde) a las partículas de ZnS mejoró la eficiencia fotocatalítica debido a que se incremento el área superficial en las muestras y la capacidad de conducción electrónica del rGO ayudo a disminuir la recombinación de cargas y huecos durante el proceso de excitación de electrones de la banda de valencia del ZnS.

4.2 RECOMENDACIONES

- Respecto a la exfoliación electroquímica, es posible aumentar la cantidad de voltaje aplicado para buscar obtener mayor oxidación en las muestras de GO. Lo anterior no se realizó debido a que los cables usados no soportan voltajes superiores a los 10V, llegando a quemarse. Se podría buscar cables de mayor calibre capaces de soportar voltajes más intensos. Una vez realizado lo anterior, también podría incrementarse el tiempo en el cual se hace pasar corriente eléctrica por el electrodo de grafito para incrementar la eficiencia de producción.
- En la parte de reducción de GO con extracto de neem, se observó que usando cantidades superiores a 60mL de extracto de neem (0.05g/mL) los resultados de infrarrojo arrojan demasiadas bandas de absorción, indicando la presencia de lo que podría considerarse como contaminantes orgánicos disminuyendo la eficiencia de la reducción por la adición de nuevas trazas de grupos funcionales con oxígeno.
- Para la recolección de rGO es importante tomar en cuenta que la técnica de filtrado al vacío es poco eficiente por lo que se recomienda separar el sólido mediante centrifugación.
- Realizar compósitos ZnS-rGO con el método de síntesis propuesto variando las cantidades de rGO (con sus diferentes grados de reducción) para analizar sus propiedades fotocatalíticas.
- Analizar las propiedades fotocatalíticas de los compósitos ZnS-rGO con distintos contaminantes orgánicos y fuentes de iluminación.

- Realizar análisis termogravimétrico a las muestras de ZnS, rGO y ZnS-rGO para tener mayor certeza de la cantidad de rGO que existe en cada compuesto.
- Probar el grado de reducción que se puede alcanzar en muestras de GO sintetizadas por métodos diferentes al de exfoliación electroquímica.

REFERENCIAS

1. Connor, R., *The United Nations world water development report 2015: water for a sustainable world*. Vol. 1. 2015: UNESCO Publishing.
2. *Estadísticas del agua en México*. Comisión Nacional del Agua. 2017.
3. https://apps1.semarnat.gob.mx:445/dgeia/informe_resumen14/06_agua/6_1_1.html. 2018 Consultado el 08 de enero de 2019
4. Cheremisinoff, N.P., *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. 2001: Butterworth-Heinemann.
5. Gitis, V. and N. Hankins, *Water treatment chemicals: Trends and challenges*. Journal of Water Process Engineering, 2018. **25**: p. 34-38.
6. Martínez, A.C., et al., *Contaminación generada por colorantes de la industria textil*. 2010, Recuperado el.
7. Andreozzi, R., et al., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis today, 1999. **53**(1): p. 51-59.
8. Legrini, O., E. Oliveros, and A. Braun, *Photochemical processes for water treatment*. Chemical reviews, 1993. **93**(2): p. 671-698.
9. Rosario-Ortiz, F.L., et al., *Quantitative correlation of absolute hydroxyl radical rate constants with non-isolated effluent organic matter bulk properties in water*. Environmental science & technology, 2008. **42**(16): p. 5924-5930.
10. Matilainen, A. and M. Sillanpää, *Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes*. Chemosphere, 2010. **80**(4): p. 351-365.
11. Poyatos, J.M., et al., *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art*. Water, Air, and Soil Pollution, 2010. **205**(1-4): p. 187.
12. Djurišić, A.B., Y.H. Leung, and A.M.C. Ng, *Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis*. Materials Horizons, 2014. **1**(4): p. 400-410.
13. Herrmann, J.-M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis today, 1999. **53**(1): p. 115-129.
14. Lee, G.-J. and J.J. Wu, *Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications—a review*. Powder technology, 2017. **318**: p. 8-22.

15. Yin, L., et al., *Morphology-controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity of ZnS nanoparticles*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **664**: p. 476-480.
16. Linsebigler, A.L., G. Lu, and J.T. Yates Jr, *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results*. Chemical reviews, 1995. **95**(3): p. 735-758.
17. Yanagida, S., K. Mizumoto, and C. Pac, *Semiconductor photocatalysis. Part 6. Cis-trans photoisomerization of simple alkenes induced by trapped holes at surface states*. Journal of the American Chemical Society, 1986. **108**(4): p. 647-654.
18. Kohtani, S., et al., *Photoreductive defluorination of hexafluorobenzene on metal-doped ZnS photocatalysts under visible light irradiation*. Chemistry letters, 2005. **34**(7): p. 1056-1057.
19. Li, Y., X. He, and M. Cao, *Micro-emulsion-assisted synthesis of ZnS nanospheres and their photocatalytic activity*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(11): p. 3100-3110.
20. Fujiwara, H., et al., *Surface characteristics of ZnS nanocrystallites relating to their photocatalysis for CO₂ reduction*. Langmuir, 1998. **14**(18): p. 5154-5159.
21. Tsuji, I., et al., *Photocatalytic H₂ evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled (AgIn)_xZn₂(1-x)S₂ solid solution photocatalysts with visible-light response and their surface nanostructures*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(41): p. 13406-13413.
22. Yang, J., et al., *Mesoporous zinc-blende ZnS nanoparticles: synthesis, characterization and superior photocatalytic properties*. Nanotechnology, 2008. **19**(25): p. 255603.
23. Taghvaei, V., A. Habibi-Yangjeh, and M. Behboudnia, *Hydrothermal and template-free preparation and characterization of nanocrystalline ZnS in presence of a low-cost ionic liquid and photocatalytic activity*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2010. **42**(7): p. 1973-1978.
24. Fang, X., et al., *ZnS nanostructures: from synthesis to applications*. Progress in Materials Science, 2011. **56**(2): p. 175-287.
25. Zhao, Q., et al., *Size-selective synthesis of zinc sulfide hierarchical structures and their photocatalytic activity*. Crystal Growth & Design, 2007. **7**(1): p. 153-158.

26. Yeh, C.-Y., et al., *Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors*. Physical Review B, 1992. **46**(16): p. 10086.
27. Labiadh, H. and S. Hidouri, *ZnS quantum dots and their derivatives: Overview on identity, synthesis and challenge into surface modifications for restricted applications*. Journal of King Saud University-Science, 2017. **29**(4): p. 444-450.
28. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. science, 2004. **306**(5696): p. 666-669.
29. Dresselhaus, M.S. and P.T. Araujo, *Perspectives on the 2010 nobel prize in physics for graphene*. 2010, ACS Publications.
30. Hancock, Y., *The 2010 Nobel Prize in physics—Ground-breaking experiments on graphene*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011. **44**(47): p. 473001.
31. Somani, P.R., S.P. Somani, and M. Umeno, *Planer nano-graphenes from camphor by CVD*. Chemical Physics Letters, 2006. **430**(1-3): p. 56-59.
32. Rollings, E., et al., *Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(9-10): p. 2172-2177.
33. Abdelkader, A., et al., *How to get between the sheets: a review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite*. Nanoscale, 2015. **7**(16): p. 6944-6956.
34. Liu, J., et al., *A green approach to the synthesis of high-quality graphene oxide flakes via electrochemical exfoliation of pencil core*. Rsc Advances, 2013. **3**(29): p. 11745-11750.
35. Mir, A. and A. Shukla, *Bilayer-rich graphene suspension from electrochemical exfoliation of graphite*. Materials & Design, 2018.
36. Yu, P., et al., *Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2015. **20**(5-6): p. 329-338.
37. Liu, J., et al., *Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod*. Nano Energy, 2013. **2**(3): p. 377-386.
38. Jibrael, R.I. and M.K. Mohammed, *Production of graphene powder by electrochemical exfoliation of graphite electrodes immersed in aqueous solution*. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2016. **127**(16): p. 6384-6389.

39. Coroş, M., et al., *Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods*. RSC Advances, 2016. **6**(4): p. 2651-2661.
40. Zhang, Y., et al., *Graphene transforms wide band gap ZnS to a visible light photocatalyst. The new role of graphene as a macromolecular photosensitizer*. ACS nano, 2012. **6**(11): p. 9777-9789.
41. Feng, Y., et al., *One-pot hydrothermal synthesis of ZnS–reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic properties*. CrystEngComm, 2014. **16**(2): p. 214-222.
42. Azimi, H.R., et al., *Excellent photocatalytic performance under visible-light irradiation of ZnS/rGO nanocomposites synthesized by a green method*. Frontiers of Materials Science, 2016. **10**(4): p. 385-393.
43. Sookhakian, M., Y. Amin, and W. Basirun, *Hierarchically ordered macro-mesoporous ZnS microsphere with reduced graphene oxide supporter for a highly efficient photodegradation of methylene blue*. Applied Surface Science, 2013. **283**: p. 668-677.
44. Golsheikh, A.M., et al., *Sonochemical synthesis of reduced graphene oxide uniformly decorated with hierarchical ZnS nanospheres and its enhanced photocatalytic activities*. RSC Advances, 2015. **5**(17): p. 12726-12735.
45. Thangavel, S., et al., *Designing ZnS decorated reduced graphene-oxide nanohybrid via microwave route and their application in photocatalysis*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **683**: p. 456-462.
46. Zeng, B., et al., *Fabrication of ZnS with necklace-like hierarchical structure-decorated graphene and its photocatalytic performance*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018. **115**: p. 97-102.
47. Qin, Y., et al., *Improved photocatalytic properties of ZnS/RGO nanocomposites prepared with GO solution in degrading methyl orange*. Nano-Structures & Nano-Objects, 2017. **10**: p. 176-181.
48. Kashinath, L., et al., *Microwave treated sol–gel synthesis and characterization of hybrid ZnS–RGO composites for efficient photodegradation of dyes*. New Journal of Chemistry, 2017. **41**(4): p. 1723-1735.
49. Chen, F., et al., *Solid-state synthesis of ZnS/graphene nanocomposites with enhanced photocatalytic activity*. Dyes and Pigments, 2015. **120**: p. 8-14.

50. Hummers Jr, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*. Journal of the american chemical society, 1958. **80**(6): p. 1339-1339.
51. Khan, M.B., M. Parvaz, and Z.H. Khan, *Graphene Oxide: Synthesis and Characterization*, in *Recent Trends in Nanomaterials*. 2017, Springer. p. 1-28.
52. Wu, Z.-S., et al., *Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers*. Carbon, 2009. **47**(2): p. 493-499.
53. Schniepp, H.C., et al., *Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(17): p. 8535-8539.
54. McAllister, M.J., et al., *Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite*. Chemistry of materials, 2007. **19**(18): p. 4396-4404.
55. Pei, S. and H.-M. Cheng, *The reduction of graphene oxide*. Carbon, 2012. **50**(9): p. 3210-3228.
56. Zhou, Y., et al., *Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(13): p. 2950-2956.
57. Wang, H., et al., *Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(29): p. 9910-9911.
58. Dubin, S., et al., *A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents*. ACS nano, 2010. **4**(7): p. 3845-3852.
59. Shin, H.J., et al., *Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**(12): p. 1987-1992.
60. Fan, X., et al., *Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation*. Advanced Materials, 2008. **20**(23): p. 4490-4493.
61. Zhang, J., et al., *Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid*. Chemical Communications, 2010. **46**(7): p. 1112-1114.
62. Feng, X., et al., *Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide by chitosan and their synergistic reinforcing effects in PVA films*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(36): p. 12906-12914.

63. Zhu, C., et al., *Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets*. ACS nano, 2010. **4**(4): p. 2429-2437.
64. Stankovich, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
65. De Silva, K., et al., *Chemical reduction of graphene oxide using green reductants*. Carbon, 2017. **119**: p. 190-199.
66. Kartick, B. and S. Srivastava, *Green synthesis of graphene*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2013. **13**(6): p. 4320-4324.
67. Lee, G. and B.S. Kim, *Biological reduction of graphene oxide using plant leaf extracts*. Biotechnology progress, 2014. **30**(2): p. 463-469.
68. Vu, T.H.T., et al., *A new green approach for the reduction of graphene oxide nanosheets using caffeine*. Bulletin of Materials Science, 2015. **38**(3): p. 667-671.
69. Suresh, D., et al., *Spinach assisted green reduction of graphene oxide and its antioxidant and dye absorption properties*. Ceramics International, 2015. **41**(3): p. 4810-4813.
70. Shubha, P., et al., *Facile green reduction of graphene oxide using Ocimum sanctum hydroalcoholic extract and evaluation of its cellular toxicity*. Materials Chemistry and Physics, 2017. **198**: p. 66-72.
71. Li, C., et al., *A facile and green preparation of reduced graphene oxide using Eucalyptus leaf extract*. Applied Surface Science, 2017. **422**: p. 469-474.
72. Suresh, D., H. Nagabhushana, and S. Sharma, *Clove extract mediated facile green reduction of graphene oxide, its dye elimination and antioxidant properties*. Materials Letters, 2015. **142**: p. 4-6.
73. Khan, M., et al., *Green approach for the effective reduction of graphene oxide using Salvadora persica L. root (Miswak) extract*. Nanoscale research letters, 2015. **10**(1): p. 281.
74. Hou, D., et al., *Chrysanthemum extract assisted green reduction of graphene oxide*. Materials Chemistry and Physics, 2016. **183**: p. 76-82.
75. Gurunathan, S., et al., *Ginkgo biloba: a natural reducing agent for the synthesis of cytocompatible graphene*. International journal of nanomedicine, 2014. **9**: p. 363.

76. Chu, H.-J., C.-Y. Lee, and N.-H. Tai, *Green reduction of graphene oxide by Hibiscus sabdariffa L. to fabricate flexible graphene electrode*. Carbon, 2014. **80**: p. 725-733.
77. Kuila, T., et al., *A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root*. Carbon, 2012. **50**(3): p. 914-921.
78. Brahmachari, G., *Neem—an omnipotent plant: a retrospection*. Chembiochem, 2004. **5**(4): p. 408-421.
79. Gupta, S.C., et al., *Neem (Azadirachta indica): An indian traditional panacea with modern molecular basis*. Phytomedicine, 2017. **34**: p. 14-20.
80. Shankar, S.S., et al., *Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (Azadirachta indica) leaf broth*. Journal of colloid and interface science, 2004. **275**(2): p. 496-502.
81. Tripathi, A., et al., *Antibacterial applications of silver nanoparticles synthesized by aqueous extract of Azadirachta indica (Neem) leaves*. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2009. **5**(1): p. 93-98.
82. Verma, A. and M.S. Mehata, *Controllable synthesis of silver nanoparticles using Neem leaves and their antimicrobial activity*. Journal of radiation Research and applied sciences, 2016. **9**(1): p. 109-115.
83. Ahmed, S., et al., *Green synthesis of silver nanoparticles using Azadirachta indica aqueous leaf extract*. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 2016. **9**(1): p. 1-7.
84. Hareesh, K., et al., *Bio-green synthesis of Ag–GO, Au–GO and Ag–Au–GO nanocomposites using Azadirachta indica: its application in SERS and cell viability*. Materials Research Express, 2016. **3**(7): p. 075010.
85. Bhuyan, T., et al., *Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles from Azadirachta indica for antibacterial and photocatalytic applications*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015. **32**: p. 55-61.
86. Jain, R., et al., *Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments*. Journal of Environmental Management, 2007. **85**(4): p. 956-964.
87. Fogler, H.S., *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 2001: Pearson educación.

88. Parvez, K., et al., *Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(16): p. 6083-6091.
89. Dong, L.-l., et al., *A novel fabrication of graphene by chemical reaction with a green reductant*. Chemical Engineering Journal, 2016. **306**: p. 754-762.
90. Zhu, Y., et al., *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications*. Advanced materials, 2010. **22**(35): p. 3906-3924.
91. Holzwarth, U. and N. Gibson, *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'*. Nature nanotechnology, 2011. **6**(9): p. 534.
92. Khattri, S. and M. Singh, *Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption*. Journal of hazardous materials, 2009. **167**(1-3): p. 1089-1094.
93. Dresselhaus, M.S., et al., *Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy*. Nano letters, 2010. **10**(3): p. 751-758.
94. Kudin, K.N., et al., *Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets*. Nano letters, 2008. **8**(1): p. 36-41.
95. Malard, L., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 2009. **473**(5-6): p. 51-87.
96. Chua, C.K. and M. Pumera, *Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(1): p. 291-312.
97. Park, S., et al., *Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide*. Carbon, 2011. **49**(9): p. 3019-3023.
98. Khan, S., et al., *ZnS Nano-Spheres Formed by the Aggregation of Small Crystallites and Their Photocatalytic Degradation of Eosin B*. Chinese Journal of Chemistry, 2017. **35**(2): p. 159-164.
99. Pan, S. and X. Liu, *ZnS-graphene nanocomposite: synthesis, characterization and optical properties*. Journal of Solid State Chemistry, 2012. **191**: p. 51-56.
100. Mahvelati-Shamsabadi, T., et al., *ZnS@ reduced graphene oxide nanocomposite as an effective sunlight driven photocatalyst for degradation of reactive black 5: A mechanistic approach*. Separation and Purification Technology, 2018. **202**: p. 326-334.
101. Mahvelati-Shamsabadi, T. and E.K. Goharshadi, *ZnS nanospheres/reduced graphene oxide photoanode for highly efficient solar water oxidation*. Solar Energy, 2018. **161**: p. 226-234.

102. Brunauer, S., et al., *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*. Journal of the American Chemical society, 1940. **62**(7): p. 1723-1732.
103. Gregg, S.J., K.S.W. Sing, and H. Salzberg, *Adsorption surface area and porosity*. Journal of The Electrochemical Society, 1967. **114**(11): p. 279C-279C.
104. Rouquerol, J., et al., *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 1994. **66**(8): p. 1739-1758.
105. Condon, J.B., *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*. 2006: Elsevier.
106. Sing, K., et al., *International Union of Pure and Applied Chemistry: reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure Appl Chem, 1985. **57**: p. 603-619.
107. Sing, K.S. and R.T. Williams, *Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials*. Adsorption Science & Technology, 2004. **22**(10): p. 773-782.
108. Azimi, H., et al., *Photovoltaic and UV detector applications of ZnS/rGO nanocomposites synthesized by a green method*. Ceramics International, 2016. **42**(12): p. 14094-14099.
109. Ibañez, J.G., O. Solorza, and E. Gomez-del-Campo, *Preparation of semiconducting materials in the laboratory: Production of CdS thin films and estimation of their band gap energy*. Journal of Chemical Education, 1991. **68**(10): p. 872.
110. Sánchez Martínez, D., *Síntesis y caracterización de nanopartículas de WO₃ para la evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos por acción de luz visible*. 2010, Universidad Autónoma de Nuevo León.
111. Levenspiel, O., *Ingeniería de las reacciones químicas*. 2002: Reverté.